

Chemical Library
JUN 5 1915
UNIV. OF MICH.

MONATSHEFTE

FÜR

CHEMIE

UND

VERWANDTE TEILE ANDERER WISSENSCHAFTEN.

GESAMMELTE ABHANDLUNGEN AUS DEN SITZUNGSBERICHTEN
DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

XXXVI. BAND. II. UND III. HEFT.

FEBRUAR UND MÄRZ 1915.

(AUSGEGEBEN AM 23. MÄRZ 1915.)

WIEN, 1915.

AUS DER KAISERLICH-KÖNIGLICHEN HOF- UND STAATSDRUCKEREI.

IN KOMMISSION BEI ALFRED HÖLDER,

K. U. K. HOF- UND UNIVERSITÄTSBUCHHÄNDLER,

BUCHHÄNDLER DER KAISERLICHEN AKADEMIE DER WISSENSCHAFTEN.

INHALT.

	Seite
Fuchs W. , Über Bromierung aromatischer Amine	113
Lugner K. , Über die Kondensation von Terephtaldehyd mit 2,3-Oxy- naphtoesäuremethylester	143
Bamberger M. und Weissenberger G. , Über die Radioaktivität von Mineralien. I. Pyromorphite. (Vorläufige Mitteilung)	169
Eckert A. und Steiner K. , Chlorierungen zyklischer Ketone mit Antimon- pentachlorid	175
Berlitzer H. , Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf <i>o</i> - und <i>p</i> -Kresotinsäuremethylester	191
Skrabal A. und Weberitsch S. R. , Zur Kenntnis der Halogensauerstoff- verbindungen. IX. Die Kinetik der Bromat-Bromidreaktion	211

Folgende Abhandlungen sind eingelangt:

- Ehrlich V. und Russ F.**, Über den Verlauf der Stickstoffoxydation bei elektri-
schen Entladungen in Gegenwart von Ozon. (II. Mitteilung.)
- Hönigschmid O. und Horovitz St.**, Mitteilungen aus dem Institut für Radium-
forschung. LXXIII. Über das Atomgewicht des »Uranbleis«.
- Paneth F.**, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXXIV. Über
Absorbierung und Fällung der Radioelemente.
- Skrabal A. und Weberitsch S. R.**, Zur Kenntnis der Halogensauerstoff-
verbindungen. X. Die Kinetik der Bromatbildung aus Brom.
- Lindner J.**, Das Konvallarin. I. (Vorläufige) Mitteilung.
- Eckert A. und Steiner K.**, Versuche über die Perhalogenisierung des
Anthrachinons.
- Hevesy G., v.**, Mitteilungen aus dem Institut für Radiumforschung. LXXV.
Atomaustausch zwischen festen und flüssigen Phasen.
- Klimont J. und Mayer K.**, Über die Bestandteile tierischer Fette.
- Hemmelmayer F., v.**, Über den Einfluß des Lösungsmittels auf die Ab-
spaltung der Carboxylgruppe aus Dioxybenzoesäuren.
- Emich F.**, Ein Beitrag zur quantitativen Mikroanalyse. (Mit 9 Textfiguren.)
- Donau J.**, Notizen zur quantitativen Mikrogewichtsanalyse. (Mit 9 Text-
figuren.)
- Georgievics G., v.**, Studien über Adsorption in Lösungen. VIII. Abhandlung:
Der Verteilungssatz. (Mit 1 Textfigur.)
- Hradecky K.**, Notiz über die Löslichkeit des Palladiums in Selensäure und
über Palladoselenat.

Über Bromierung aromatischer Amine

von

Walter Fuchs.

Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 22. Oktober 1914.)

Allgemeiner Teil.

Gelegentlich hatte ich beobachtet, daß bei der Bromierung gewisser aromatischer Amine die Anwendung von Eisessig als Lösungsmittel in einfacher Weise zu einer guten Ausbeute führt, während die Benutzung anderer Methoden bei größerem Zeitaufwand nur schlechte Ausbeuten liefert. Die Vermutung lag nahe, daß sich die aromatischen Amine allgemein so verhielten und eine Durchsicht der Literatur zeigte, daß diese Vermutung nicht unberechtigt sei. Hierbei soll, um die notwendige Beschränkung zu erzielen, nur die Bromierung im Kerne monosubstituierter Aminobenzole erörtert und geprüft werden. Es ist klar, daß bei Substanzen, die reicher an Substituenten oder Kernen sind, die Verhältnisse weit komplizierter sein werden; ebenso aber, daß die hier gewonnenen Resultate auch dort Beachtung verdienen.

Eisessig erscheint für das bezeichnete Gebiet in einer Reihe von Arbeiten als Lösungsmittel angegeben; so bei Möhlau und Öhmichen,¹ Silberstein,² Ikuta,³ Claus und Schülern,⁴ Wheeler und Schülern,⁵ Fries,⁶ Rosanoff und

¹ Journal für prakt. Chemie, 24, 482 (1881).

² Ebenda, 27, 101 (1884).

³ Am., 15, 44.

⁴ Journal für prakt. Chemie, 56, 50 ff. (1895).

⁵ Am., 17, 699; Am., 22, 275; Am. Soc., 31, 565—569, C. 1909, II, 432; Am. Soc., 32, 770—773, C. 1910, II, 215.

⁶ Annalen, 346, 128 (1906).

Prager.⁷ Körner und Contardi,⁸ und zwar für folgende Amine: Anilin,^{2, 6} *o*-^{1, 6} und *p*-⁶-Toluidin, *o*-,⁴ *p*-⁴ und *m*-^{5, 8} Nitranilin, *o*-Phenetidin,¹ *m*-Amidophenol,³ Anthranilsäure,^{5, 7} *m*-Bromanilin.^{4, 5}

Zahlenmäßige Angaben über die Ausbeute finden sich in diesen Arbeiten allerdings nur selten; bei Silberstein, Fries, Wheeler, Körner und Contardi. Letztere Autoren erhielten bei ihren Versuchen Gemische; auf ihre Arbeiten wird noch zurückgekommen. Die Ausbeute von Silberstein ist gut, Fries hat meist vorzügliche Ausbeuten erzielt.

Angesichts dieser Literatur war eine gewisse günstige Wirkung des Eisessigs bei der Bromierung aromatischer Amine nicht zu verkennen; vielmehr konnte es trotz der Dürftigkeit des Zahlenmaterials nicht zweifelhaft sein, daß mit keinem anderen Lösungsmittel gleich günstige Resultate zu erzielen seien. Dies geht aus folgender Überlegung hervor:

Die Lösungsmittel, die mit Eisessig konkurrieren könnten, etwa saures Wasser, Alkohol, Äther, Chloroform, Schwefelkohlenstoff, zerfallen zunächst in zwei Gruppen, in die mit Wasser mischbaren und in die mit Wasser nicht mischbaren. Die letztere Gruppe hat vor der ersteren den großen Nachteil, daß sich bei ihr die Isolierung des Produktes, Trennung von unangegriffenem Ausgangsmaterial usw., die beim Eisessig durch Wasserzusatz auf einfachste Weise bewirkt wird, keineswegs gleich einfach gestaltet. So fanden denn auch Körner und Contardi bei der Bromierung des *m*-Nitranilins,⁹ daß ihre Resultate günstiger wurden, als sie an Stelle von Chloroform Eisessig als Lösungsmittel verwendeten.

Auch bei der Anwendung von Alkohol macht sich ein Übelstand bemerkbar, der bei Benutzung von Eisessig wegfällt. Brom ist nämlich unter den Bedingungen der Bromierung gegen Alkohol lange nicht so indifferent wie gegen Eisessig; auch löst sich Brom in Alkohol unter großer, in Eisessig unter ganz unmerklicher Wärmeentwicklung. In der Tat fand

⁷ Am. Soc., 30, 1895, C. 1909, I, 649.

⁸ Atti R. Ac. dei L., 17, I, 465—480, C. 1908, II, 45.

⁹ L. c.

Silberstein¹ beim Anilin, daß die Ausbeute eine bessere wurde, als er den Alkohol durch Eisessig ersetzte.

Ähnliches gilt auch für wässrige Lösungen. Da Brom in Substanz zu heftig wirkt, muß man entweder mit Bromwasser bromieren — dies erfordert große Flüssigkeitsmengen — oder mit bromdampfbeladener Luft. Für letzteren Fall fand ich bei der Wiederholung der Versuche Wroblewski's³ mit *o*- und *p*-Toluidin, daß es nicht gelingt, alles Ausgangsmaterial zu bromieren, da in dem Maße, in dem die Lösung sauer wird, Salze des Ausgangsmaterials ausfallen, die der Bromierung entgehen; ferner bilden sich aber auch harzige und stark gefärbte Produkte. Ähnliches scheint schon von anderer Seite beobachtet worden zu sein; denn Nevile und Winther³ haben es bei der Wiederholung der Versuche Wroblewski's auch mit Alkohol und Äther als Lösungsmittel versucht und Klages und Liecke⁴ führen die Bromierung des *p*-Toluidins in ganz außerordentlich verdünnter wässriger Lösung aus. Ferner ist bei Bromierung in wässriger Lösung oft Wasserdampfdestillation zur Reinigung der Produkte nötig; diese sollte aber womöglich immer unterbleiben. Der Dampfdruck der Amine wird nämlich durch den Eintritt von Bromatomen stark herabgesetzt und das Amin wird um so schwerer flüchtig, je mehr negative Substituenten es enthält. So ist schon Dibrom-*o*-Toluidin nicht leicht flüchtig; noch schwerer flüchtig ist Dibrom-*o*-Anisidin; um zirka 3 g Dibromaminobenzaldehyd überzutreiben, mußten Bamberger und Demuth⁵ 20 Stunden destillieren; die Dibromamino-säuren sind überhaupt nicht mehr flüchtig. Die Wasserdampfdestillation ist aber in jedem Fall überaus zeitraubend. Endlich gelingt es nach Wieland⁶ bei gewissen Aminen überhaupt nicht, in wässriger Lösung Substitution von Kernwasserstoff durch Brom zu erzielen.

¹ L. c.

² Annalen, 168, 187 (1873).

³ Berl. Ber., 13, 966 (1880).

⁴ Journal für prakt. Chemie, 61, 326 (1900).

⁵ Berl. Ber., 34, 1338 (1901).

⁶ Berl. Ber., 43, 718 (1910), C. 1910, I, 1503.

Demgegenüber gestaltet sich die Bromierung in Eisessig überaus einfach. Die Base wird in Eisessig gelöst und mit Eis gekühlt. Auch das Brom wird in Eisessig gelöst; bei den im folgenden beschriebenen Bromierungen wurde mit einer Lösung gearbeitet, die in 200 cm³ Lösung 50 g Brom enthielt. Diese Konzentration kann in allen Fällen, in denen dies nicht ausdrücklich untersagt ist, ohne Nachteil stark erhöht werden (vgl. *o*-Toluidin). Auch kann manchmal die Kühlung unterbleiben (vgl. Anilin). Die Bromlösung wurde — stets in berechneter Menge — aus einer Bürette eintropfen oder einfließen gelassen. Will man den bei der Bromierung entstehenden Bromwasserstoff binden, fügt man gepulvertes Natriumacetat zu (Fries); dieses Salz wird vorteilhaft durch Ammoniumacetat ersetzt, wenn man Oxydationen zu befürchten hat. Gegen Ende der Bromierung verläuft die Reaktion manchmal träger; man läßt dann entweder rascher einfließen oder setzt tropfenweise bis zur Entfärbung reines oder essigsaures Wasser zu. Nach Beendigung der Bromierung fällt man mit Wasser aus.

Die Ausbeute läßt an Menge und Reinheit meist nichts zu wünschen übrig. Alle Ausbeuteangaben beziehen sich auf Rohprodukt, getrocknet über Kali und Schwefelsäure.¹ Die völlige Reinigung der Produkte ist durch Umkrystallisieren leicht zu erzielen. Diesbezüglich treten Komplikationen nur in jenen Fällen auf, in denen der zweite Substituent durch Aminstickstoff oder Phenolsauerstoff mit dem Kerne verbunden ist. In diesen Fällen bilden sich stark gefärbte Stoffe, die die Reinigung des Produktes erschweren oder gar verhindern. Die Bildung dieser störenden Stoffe, die wohl in allen Fällen nur einen geringen Bruchteil der Ausbeute bilden, dürfte zu gewissen neueren Befunden über Perbromide in Beziehung stehen (vgl. z. B. Fries² und Wieland³).

Was die Zahl der eintretenden Bromatome betrifft, so bilden sich bekanntlich mit besonderer Leichtigkeit Tribromkörper in der *m*-Reihe (und beim Anilin), Dibromkörper in

¹ Bromhydrate wurden ohne Kali getrocknet.

² L. c.

³ L. c.

der *o*- und *p*-Reihe. In letzteren zwei Reihen wird manchmal ein negativer Substituent (SO_2OH , COOH) durch Brom ersetzt unter Bildung von *s*-Tribromanilin. Die Bildung bromärmerer Produkte erscheint in einzelnen Literaturangaben bestritten; so z. B. sagen Möhlau und Öhmichen,¹ daß sich bei Einwirkung von 1 Mol Brom auf *o*-Phenetidin nur dibromierte Base bildete; ferner gibt Müller² an, daß sich bei der Bromierung des *o*-Aminobenzaldehyds von Anfang an ein Dibromprodukt bildet, und Wieland³ sagt gelegentlich geradezu: »...Auch hier bildet der Eintritt von 2 Bromatomen das Minimum der Substitution.« Eine solche Ansicht läßt sich aber keineswegs aufrecht erhalten. Seit Kekule⁴ ist mehrfach festgestellt worden, daß die Bromierung stufenweise erfolgt, indem sich zuerst bromärmere Produkte bilden. Diese Befunde konnten freilich, mit Ausnahme von Wheeler's Monobromierung der Anthranilsäure,⁵ nur theoretisches Interesse beanspruchen, solange es nicht glückte, die geringer bromierten Verbindungen praktisch frei von höher bromierten Produkten zu erhalten; denn in diesem Falle waren umständliche Trennungen — Auskochen mit Säure verschiedener Konzentration, Darstellung von Acetylderivaten usw. — nötig. Es scheint mir aber bloß an der Versuchsanordnung zu liegen, wenn es nicht gelingt, geringer bromierte Produkte zu fassen; die Herabsetzung der Konzentration des Broms durch Lösen erscheint mir hier als die wichtigste Vorbedingung des Erfolges. Die Theorie läßt voraussehen, daß die Möglichkeit eines günstigen Resultates besonders dann besteht, wenn sich in *o*-Stelle zur Aminogruppe ein saurer Substituent befindet; die Aminogruppe dirigiert stärker nach der *p*- als nach der *o*-Stelle, der saure Substituent läßt die erste *m*-Stelle leichter besetzen als die zweite. So vereinigt sich hier die Wirkung beider Substituenten dahin, daß die Stelle 4 zur

¹ L. c.

² Berl. Ber., 42, 3703 (1909).

³ L. c.

⁴ Z., 1866, 687.

⁵ Am., 31, 565—569, C. 1909, II, 432; Am. Soc., 32, 770, C. 1910, II, 215.

Aminogruppe weit reaktionsfähiger wird als die Stelle 2. In solchen Fällen konnte ich in der Tat praktisch quantitativ das Monobromprodukt erhalten.

Was den Ort der Substitution anlangt, so werden die Wasserstoffatome 4, 6 und 2 zur Aminogruppe bei der Bromierung in der angegebenen Reihenfolge durch Brom ersetzt. Bildung von Isomeren ist niemals beobachtet worden.

Bei der Feststellung der Struktur spielt die Diazotierung die Hauptrolle; sie kann bei den *o*-substituierten Aminen nach älteren Methoden¹ nur schwer und mangelhaft bewirkt werden. Überaus einfach und elegant gestaltet sich die Diazotierung nach der Methode von Witt;² ebenso geht die Reduktion der Diazolösung, nach den Angaben Witt's durchgeführt, ganz glatt vonstatten. Die sinngemäße Modifikation der Eisessigmethode und ihre Kombination mit der Methode von Witt scheint mir in der präparativen Technik der mannigfachsten Anwendung fähig zu sein.

Die Resultate dieser Arbeit lassen sich folgendermaßen zusammenfassen:

1. Die Bromierung der aromatischen Amine wird am besten unter Anwendung von Eisessig durchgeführt.
2. Die Zahl der eintretenden Bromatome hängt von den Versuchsbedingungen ab.
3. Was den Ort der Substitution betrifft, so hat sich gezeigt, daß der dirigierende Einfluß der Aminogruppe stärker ist als der jedes anderen Substituenten.

Experimenteller Teil.

p-Toluidin → Methyl-4-dibrom-2, 6-anilin.³

Für die Herstellung letzterer Verbindung haben Klages und Liecke⁴ eine Methode angegeben. Um 53 g Base in 120 g rohes Dibromprodukt (91% der Theorie) zu verwandeln,

¹ Vgl. die Literatur in Weyl's Handbuch, II, 821.

² Berl. Ber., 42, 2953 (1909).

³ Nomenklatur nach den Grundsätzen Stelzner's, Literaturregister 1913.

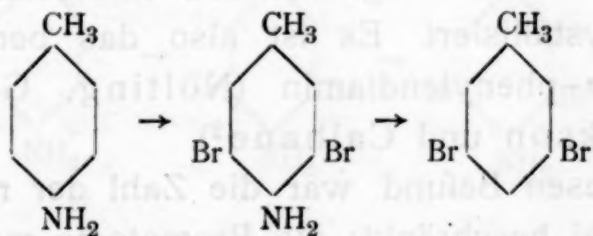
⁴ Journal für prakt. Chemie, 61, 326 (1900).

hat man nach ihnen zirka $3\frac{1}{2}$ l wässrige Lösung zu verwenden.

Viel einfacher gestaltet sich die Bromierung in Eisessig, wie sie zuerst Fries¹ ausführte. Als er die Base in Eisessig löste und mit der nötigen Menge Brom versetzte, konnte er durch »vorsichtigen Wasserzusatz die Substitution rasch zu Ende führen... Das 3,5-Dibrom-*p*-Toluidin entsteht so in vorzüglicher Ausbeute.«²

Die Angaben von Fries wurden im allgemeinen bestätigt gefunden, doch wurde als unmittelbares Produkt der Reaktion das Bromhydrat der bromierten Base erhalten. 5 g *p*-Toluidin in 20 cm³ Eisessig wurden mit 46 cm³ der eingangs erwähnten Bromlösung in der in der Einleitung beschriebenen Weise bromiert. Nach Beendigung der Bromierung wurde mit Wasser völlig ausgefällt und abgesaugt. Das so erhaltene schneeweiße Produkt wog zirka 17 g; es schmolz nicht bei 79°, dem in Übereinstimmung mit Fries gefundenen Schmelzpunkt des 3,5-Dibromproduktes, sondern zersetzte sich allmählich bei einer mehr als 100° höheren Temperatur. Erst Behandeln mit Natriumacetat oder Lauge gab 13 g Substanz vom F. P. 79°. Das ursprüngliche Produkt war also das Bromhydrat der Base gewesen.

Die Identität der Verbindung wurde durch Überführen in Methyl-1-dibrom-3,5-benzol, F. P. 39°, nach den Angaben von Nevile und Winther³ sichergestellt.



***p*-Aminoacetanilid → Amino-4-dibrom-3,5-acetanilid.**

5 g *p*-Aminoacetanilid (Kahlbaum) wurden in 20 cm³ Eisessig gelöst und in der Lösung zirka 5 g Ammoniumacetat

¹ Annalen, 346, 166 (1906).

² L. c.

³ Berl. Ber., 13, 966 (1880).

suspendiert. Hierauf wurden langsam 43 cm^3 Bromlösung in die eisgekühlte, gut durchgerührte Lösung eingetropft. Beim ersten Tropfen schon färbte sich die Lösung dunkel und alsbald schied sich ein heller Niederschlag aus. Nach Beendigung der Bromierung wurde Wasser im Überschuß zugegeben und abgesaugt. Es resultierten 10 g Produkt von gelblicher Farbe. Dasselbe war löslich in Äther, schwer löslich in Benzol und Alkohol, sehr schwer löslich in heißem Wasser. Zur Analyse wurde aus sehr viel Wasser umkrystallisierte Substanz, seidenglänzende farblose Nadeln, F. P. 239° , unter Zersetzung verwendet. Am besten wird die Verbindung aus Benzol umkrystallisiert.

I. 0.1165 g Substanz; 0.1337 g CO_2 ; 0.0259 g H_2O .

II. 0.1567 g Substanz; 0.1908 g AgBr .

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_8\text{ON}_2\text{Br}_2$
	I	II	
C	31.80	—	31.17
H	2.48	—	2.59
Br	—	51.79	52.12

Das Dibromacetphenylendiamin wurde nunmehr verseift. Durch längeres Kochen mit HCl , Fällern der resultierenden Lösung mit Kali und Absaugen wurde ein Produkt erhalten, das aus Wasser in seidenglänzenden farblosen Nadeln vom F. P. 138° krystallisiert. Es ist also das bereits bekannte Dibrom-3,5-*p*-phenylendiamin (Nölting, Grandmougin, Michel;¹ Jackson und Calhane²).

Durch diesen Befund war die Zahl der möglichen Isomeren auf zwei beschränkt; die Bromatome mußten zwar im Kerne sitzen, konnten aber entweder die *o*-Stellen neben der freien oder auch die *o*-Stellen neben der acetylierten Amidogruppe einnehmen. Die erstere Vermutung, von vornherein wahrscheinlicher, wurde durch folgende Versuche als richtig nachgewiesen.

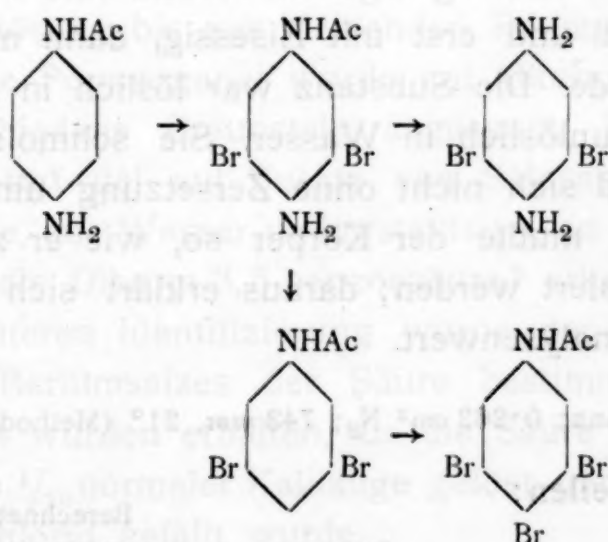
¹ Berl. 25, 3334 (1892).

² Berl. Ber., 35, 2495 (1902).

Es wurde die Base zunächst in der fünffachen Menge konzentrierter Salzsäure suspendiert, mit Nitrit in der üblichen Weise diazotiert. Es dauerte aber stundenlang, bis alles in Lösung gegangen war. Auch lieferte die Umsetzung mit Kupferbromür nach Sandmeyer nur recht unreine Produkte; diese ergaben allerdings beim Kochen mit Salzsäure das in heißer Säure lösliche Tribrom-3,4,5-anilin, F. P. 118 bis 119°.¹

Viel einfacher gestaltet sich der Konstitutionsnachweis unter Benutzung der Diazotierungsmethode von Witt. Die Base wurde, mit der berechneten Menge Kaliummetabisulfit verrieben, in konzentrierte Salpetersäure (spez. Gew. 1.46, etwas schwächer, als Witt vorschreibt) eingetragen und die so erhaltene Diazolösung nach dem Verdünnen mit Eis in alkoholhaltige Kupfersulfatlösung eingefiltriert. Das Dibromacetanilid entsteht so in sehr guter Ausbeute. Es krystallisiert aus wässrigem Alkohol in weißen Nadeln vom F. P. 231°. Es lag also das Dibrom-3,5-acetanilid von Chattaway und Orton² vor.

Zur völligen Sicherstellung ihrer Konstitution wurde mit der Verbindung ein Versuch von Körner und Contardi³ wiederholt. In eisessigsaurer Lösung mit 1 Mol Brom in Reaktion gebracht, ergab die Substanz das von diesen Autoren erhaltene Tribrom-3,4,5-acetanilid, F. P. 255 bis 256°.



¹ Beilstein, II, 316; Ergänzungsband II, 141.

² Berl. Ber., 33, 2397 (1900).

³ Atti, 15, II, 580—588, C. 1907, I, 542.

***p*-Aminoacetophenon \rightarrow Methyl-(amino-4-dibrom-3, 5-phenyl-)keton.**

5 g *p*-Amidoacetophenon (Merck) wurden, in 220 cm³ Eisessig gelöst, in der angegebenen Weise mit 48 cm³ Bromlösung bromiert. Während der Bromierung wurde mit etwas Wasser verdünnt, ebenso wurde nach Beendigung der Bromierung Wasser zugegeben. Das schön weiße Produkt, zirka 11 g, krystallisiert aus Alkohol in prismatischen Krystallen vom F. P. 180°. Leicht löslich in Äther und Benzol, löslich in Eisessig, schwer löslich in kaltem Alkohol, nicht löslich in Wasser.

I. 0.1497 g Substanz; 0.1809 g CO₂; 0.0343 g H₂O.

II. 0.2739 g Substanz; 0.3528 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₈ H ₇ ONBr ₂
C ..	32.96	—	32.77
H	2.56	—	2.39
Br.....	—	54.82	54.61

Versetzt man eine Lösung des Ketons in Eisessig in der Kälte mit Phenylhydrazin und läßt über Nacht stehen, so krystallisiert in schön goldgelben Nadeln eine Verbindung aus, die abgesaugt und erst mit Eisessig, dann mit Wasser gewaschen wurde. Die Substanz war löslich in Alkohol, Äther und Benzol, unlöslich in Wasser. Sie schmolz unscharf bei 146° und ließ sich nicht ohne Zersetzung umkrystallisieren. Infolgedessen mußte der Körper so, wie er zuerst erhalten wurde, analysiert werden; daraus erklärt sich der nicht gut stimmende Analysenwert.

2.495 mg Substanz; 0.262 cm³ N₂; 743 mm, 21° (Methode Pregl).¹

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		C ₁₄ H ₁₃ N ₃ Br ₂
N	11.92	10.97

¹ Von Herrn Hiller freundlich ausgeführt.

Die Verbindung liefert beim Kochen mit Salzsäure das ursprüngliche Keton; sie ist also wohl zweifellos das Hydrazon des Ketons.

Bei der Konstitutionsermittlung des Ketons leistete die Diazotierungsmethode von Witt¹ vorzügliche Dienste. Sowohl die Diazotierung als auch die Reduktion der Diazoverbindung wurde streng nach den Angaben von Witt durchgeführt. In glatter Reaktion und quantitativer Ausbeute wurde so ein stickstofffreies Produkt erhalten, das, aus 50% Alkohol umkrystallisiert, farblose Nadeln vom Schmelzpunkt 66° lieferte, die in Äther, Benzol und Alkohol löslich, in Wasser unlöslich waren.

0.1310 g Substanz; 0.1664 g CO₂; 0.0270 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₈ H ₆ OBr ₂
C	34.64	34.53
H	2.31	2.16

Diese Substanz wurde mit überschüssiger 1/10 normaler Kalilauge übergossen, erwärmt und allmählich mit Kaliumpermanganatlösung bis zur bleibenden Rötung versetzt. Das überschüssige Permanganat wurde mit Alkohol reduziert und der ausgeschiedene Braunstein abgesaugt. In dem klaren farblosen Filtrat fiel auf Zusatz von Salzsäure eine weiße Säure aus, die, aus Wasser umkrystallisiert, an ihrem Schmelzpunkt 209° als Dibrom-3,5-benzoesäure² erkannt wurde.

Zur weiteren Identifizierung wurde der Krystallwassergehalt des Bariumsalzes der Säure bestimmt; die Nadeln dieses Salzes wurden erhalten, als die Säure in der berechneten Menge 1/10 normaler Kalilauge gelöst und bei Siedehitze mit Bariumchlorid gefällt wurde.

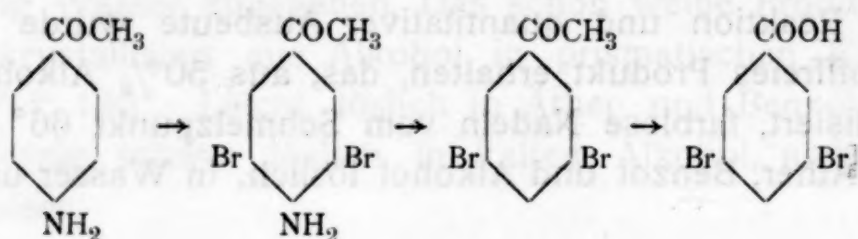
0.4810 g Substanz verloren bei 110° 0.0428 g H₂O.

¹ Berl. Ber., 42, 2953 (1909).

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{Ba}(\text{C}_7\text{H}_3\text{O}_2\text{Br}_2)_2 + 4\text{H}_2\text{O}^1$
H_2O	8.89	9.32

Aus diesen Befunden folgt, daß der Aminokörper die Struktur eines Methyl-(amino-4-dibrom-3, 5-phenyl-)ketons hat und daß der stickstofffreie Körper Dibrom-3, 5-acetophenon ist.



Sulfanilsäure und Sulfanilsäureamid.

Bei der Bromierung der Sulfanilsäure bildet sich neben der Amino-4-dibrom-3, 5-benzolsulfonsäure-1 auch *s*-Tribromanilin. Nur unter ganz speziellen Bedingungen gelang es Heinichen,² die Bildung dieser letzteren Verbindung zu vermeiden.

Läßt man zu Sulfanilsäure, die in Eisessig suspendiert ist, Bromlösung zufließen, so findet in der Kälte nur träge Reaktion statt. In der Hitze tritt wohl rasch Entfärbung ein, aber das übrigens prächtig krystallisierte Produkt besteht größtenteils aus *s*-Tribromanilin.

Angesichts dieser Erfahrungen mußte es von Interesse sein, ein Derivat der Sulfanilsäure zu bromieren. Als solches wurde das Sulfanilsäureamid gewählt. Hergestellt nach Gelmo³ und nach Schröter,⁴ schmolz es bei 163°. 2 g dieser Verbindung in 10 cm³ Eisessig wurden mit 15 cm³ Bromlösung in der eingangs beschriebenen Weise bromiert. Das schnee-weiße Produkt wurde mit Wasser völlig ausgefällt und ab-

¹ Claus und Weil, *Annalen*, 269, 224 (1892). Nach Bogert und Hand, *Am. Soc.*, 25, 935—947, C. 1903, II, 1194. enthält das Bariumsalz $3\frac{1}{2} \text{H}_2\text{O}$, entsprechend 8.31% H_2O . Claus und Weil fanden 8.96%, ich nahezu ebensoviel.

² *Annalen*, 253, 269 (1890).

³ *Journal für prakt. Chemie*, 77, 372 (1908).

⁴ *Berl. Berl.*, 39, 1562 (1906).

gesaugt. Es war leicht löslich in Lauge, löslich in heißen konzentrierten Säuren und absolutem heißen Alkohol, nicht löslich in Äther, Benzol und Wasser. Aus absolutem Alkohol krystallisiert der Körper in schmalen Blättchen vom F. P. 237°.

I. 0·1724 g Substanz; 0·1396 g C₂O; 0·0319 g H₂O.

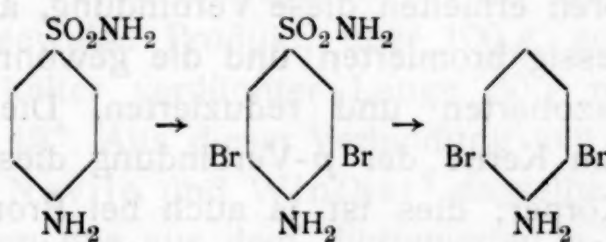
II. 0·2025 g Substanz; 0·2300 g AgBr.

III. 6·065 mg Substanz; 745 mm, 21°; 0·471 cm³ N.¹

In 100 Teilen:

	Gefunden			Berechnet für C ₆ H ₆ O ₂ N ₂ Br ₂ S
	I	II	III	
C	22·08	—	—	21·82
H	2·07	—	—	2·12
Br	—	48·33	—	48·49
N	—	—	8·90	8·49

Zur Ermittlung der Konstitution wurde 1 g der Verbindung mit 75prozentiger Schwefelsäure eine Stunde lang am Rückflußkühler gekocht. In kaltes Wasser gegossen, schied das Reaktionsgemisch schmutzigweiße Flocken einer Substanz ab, die sich als schwefelfrei, unlöslich in Lauge und leicht löslich in Alkohol erwies. Mit Tierkohle entfärbt, krystallisiert sie in farblosen Nadeln vom F. P. 83°, ist also identisch mit Dibrom-2,6-anilin, welche Verbindung Heinichen² auf analoge Weise durch Entsulfonylieren von Amino-4-dibrom-3,5-benzolsulfosäure-1 erhielt.



p-Phenetidin → Äthyl-(amino-4-dibrom-3,5-phenyl)-äther.

5 g *p*-Phenetidin (Kahlbaum, käuflich) wurden in 15 cm³ Eisessig mit 47 cm³ Bromlösung bromiert. Das tiefdunkle Reaktionsgemisch wurde alkalisch gemacht und mit Wasser-

¹ Mikrobestimmung nach Pregl, freundlich ausgeführt von H. Wechsberg.

² Annalen, 253, 275 (1890).

dampf destilliert. In sechsstündiger Destillation wurden etwa 4 g nahezu farbloses, schwach rosastichiges Produkt erhalten; nach Ablauf dieser Zeit wurde die Destillation abgebrochen, obwohl sie noch nicht beendet war. Die Substanz war unlöslich in Wasser, löslich in Äther, Benzol und Alkohol. Aus Alkohol umkrystallisiert, bildet sie lange seideglänzende Nadeln vom F. P. 79°.

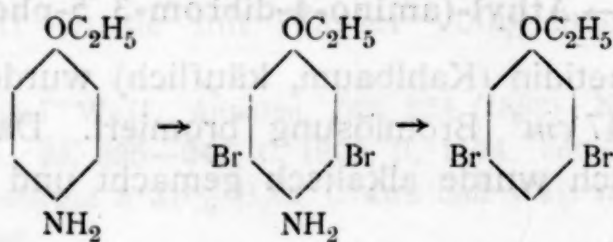
I. 0.1732 g Substanz; 0.2084 g CO₂; 0.0511 g H₂O.

II. 0.2046 g Substanz; 0.2602 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	C ₈ H ₉ ONBr ₂
C	32.66	—	32.54
H	3.30	—	3.05
Br	—	54.11	54.24

Zur Konstitutionsermittlung wurde das erhaltene Produkt nach Witt¹ diazotiert und reduziert. Das resultierende Öl wurde in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung mit Natriumsulfat getrocknet und nach dem Abdampfen des Äthers destilliert. Bei 266 bis 267° ging eine schwach gelbliche Flüssigkeit über, während im Destillierkolben ein geringer harziger Rückstand verblieb. Das erwartete Dibrom-3,5-phenetol siedet nach der Angabe von Möhlau und Öhmichen² bei 268°. Die Autoren erhielten diese Verbindung, als sie *o*-Phenetidin in Eisessig bromierten und die gewonnene Dibromverbindung diazotierten und reduzierten. Die Bromatome nehmen also im Kerne der *p*-Verbindung dieselben Stellen ein wie im *o*-Körper; dies ist ja auch bei Bromierungen in der *p*- und *o*-Reihe ganz allgemein der Fall.



¹ L. c.

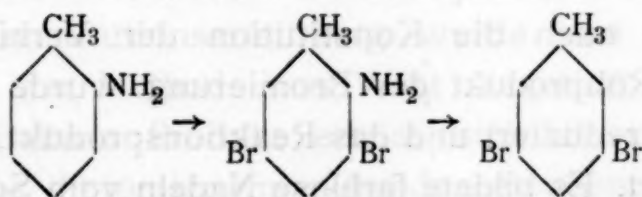
² Journal für prakt. Chemie, 24, 483 (1881).

***o*-Toluidin → Methyl-2-dibrom-4, 6-anilin.**

Bei der Bromierung von *o*-Toluidin haben zuerst Möhlau und Öhmichen¹ Eisessig als Lösungsmittel verwendet. Neuerdings hat Fries² *o*-Toluidin in Eisessig bromiert. Nach ihm »wird die zweite Hälfte des Halogens nur äußerst langsam verbraucht. Will man die Reaktion beschleunigen, so darf man nicht, wie das in anderen Fällen von Vorteil ist, Wasser zusetzen, da hierbei ein großer Teil des Reaktionsproduktes verharzt. Dagegen kann man durch Zugabe von wasserfreiem Natriumacetat glatte Substitution erzielen. Man erhält so das 3, 5-Dibromtoluidin in reinem Zustand und in fast quantitativer Ausbeute.«

Abweichend von Fries fand ich, daß Wasserzusatz keineswegs schädlich wirkt; ferner daß hier ganz wie beim *p*-Toluidin das Bromhydrat der dibromierten Base als primäres Produkt erhalten werden kann. Als Beispiel der Bromierung einer etwas größeren Menge sei folgender Versuch mitgeteilt.

33 g *o*-Toluidin in 60 cm³ Eisessig wurden mit 100 g Brom in 180 cm³ Eisessig bromiert. Die Bromlösung wurde unter Kühlen und Rühren anfangs eintropfen, später einfließen gelassen. Gegen Ende mußte mit Wasser entfärbt werden, indem jedesmal nach Zusatz einer größeren Menge Bromlösung etwas Wasser zugegeben wurde. Das mit Wasser gefällte, schneeweiße Produkt, über 100 g, ergab beim Behandeln mit kalter verdünnter Lauge 80 g reines Dibromtoluidin, F. P. 45°. Aus dieser Verbindung ließ sich nach den Angaben von Nevile und Winther³ dasselbe Dibrom-3, 5-toluol gewinnen wie aus dem dibromierten *p*-Toluidin.



¹ Journal für prakt. Chemie, 24, 432 (1881).

² Annalen, 346, 165 (1906).

³ Berl. Ber., 13, 966 (1880).

***o*-Aminobenzaldehyd → Amino-2-dibrom-3, 5-benzaldehyd.**

Bamberger und Demuth¹ haben auf einem sehr umständlichen Weg und in schlechter Ausbeute einen dibromierten *o*-Aminobenzaldehyd unbekannter Struktur erhalten. Sie reinigten ihr Produkt durch Wasserdampfdestillation und beschreiben es dahin, daß es in diamantglänzenden gelben Prismen krystallisiert und bei 137 bis 137·5° schmilzt.

Neuerdings gelangte Müller² zu einer einfacheren Darstellung dieses Dibromaminobenzaldehyds, »in welchem aber die Stellung der Bromatome noch immer unbekannt ist«. Müller erhielt den Körper durch Bromieren des *o*-Aminobenzaldehyds in wässriger oder alkoholischer Lösung in quantitativer Ausbeute; er sagt, daß seine Substanz alle Eigenschaften der Verbindung von Bamberger und Demuth zeigte; leider spezifiziert er seine Angaben nicht.

Ich habe 2 g *o*-Aminobenzaldehyd, hergestellt nach Bamberger und Demuth,³ in Eisessig mit 22 cm³ Bromlösung bromiert; von den 4½ g so erhaltenen Produktes verharzte ein kleiner Teil beim Umkrystallisieren. Trotz oftmaligen Umkrystallisierens konnte ich den Schmelzpunkt von Bamberger und Demuth nicht erreichen; die gelbliche krystallinische Masse schmolz schon bei zirka 110°. Trotzdem glaube ich denselben Körper erhalten zu haben wie die oben erwähnten Autoren, und zwar aus folgenden Gründen: Die Bildungsweise der Substanz ist dieselbe wie bei Müller; ganz wie die von Bamberger und Demuth erhaltene Verbindung bildete sie in konzentrierter alkoholischer Lösung mit salzsaurem *p*-Nitrophenylhydrazin orangerote Krystalle; endlich fanden auch letztgenannte Autoren vor der Wasserdampfdestillation den Schmelzpunkt ihres Produktes bei zirka 110°.

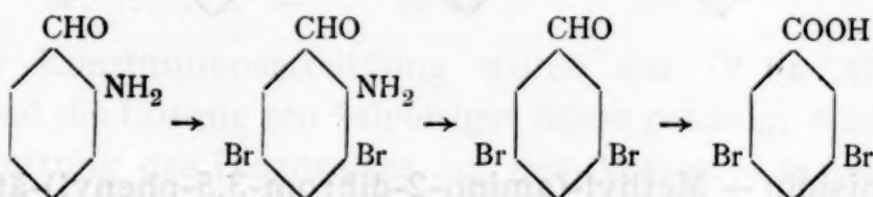
Ich habe auch die Konstitution der Verbindung festgestellt. Das Rohprodukt der Bromierung wurde nach Witt diazotiert und reduziert und das Reaktionsprodukt aus Alkohol umkrystallisiert. Es bildete farblose Nadeln vom Schmelzpunkt

¹ Berl. Ber., 34, 1338 (1901).

² Berl. Ber., 42, 3695 (1909).

³ Berl. Ber., 34, 1330 (1901)..

90°. Diesen Schmelzpunkt gibt Blanksma¹ für den Dibrom-3,5-benzaldehyd an, den er aus dibromiertem *p*-Aminobenzaldehyd durch reduzierende Diazotierung erhielt. Bei der Oxydation mit Permanganat in alkalischer Lösung lieferte der Aldehyd Dibrom-3,5-benzoesäure.



***o*-Aminoacetophenon → Methyl-(amino-2-dibrom-3,5-phenyl)-keton.**

2 g reines *o*-Amidoacetophenon, hergestellt nach Camps,² wurden mit 19 cm³ Bromlösung wie gewöhnlich bromiert. Das mit Wasser gefällte gelbliche Produkt wog etwas über 4 g. Das Filtrat schied nach einigem Stehen lange schwarzrote Nadeln in geringer Menge aus. Das Hauptprodukt der Reaktion war leicht löslich in Äther und Benzol, schwer löslich in kaltem Alkohol, unlöslich in Wasser. Es krystallisiert aus Alkohol in prächtigen goldgelben Stäbchen vom Schmelzpunkt 130°.

I. 0.1893 g Substanz; 0.2269 g CO₂; 0.0424 g H₂O.

II. 0.1163 g Substanz; 0.1484 g AgBr.

In 100 Teilen:

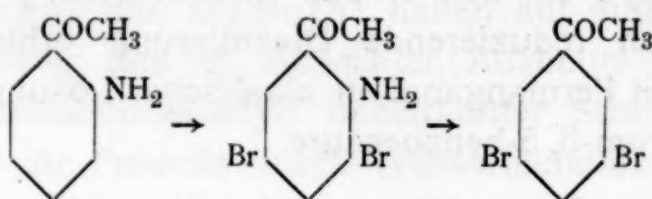
	Gefunden		Berechnet für C ₈ H ₇ ONBr ₂
	I	II	
C	32.69	—	32.76
H	2.51	—	2.39
Br	—	54.30	54.61

Zur Konstitutionsermittlung wurde das Dibromamino-keton nach der Methode von Witt diazotiert und reduziert. Das so erhaltene Produkt erwies sich als völlig identisch mit dem aus dibromiertem *p*-Amidoacetophenon gewonnenen Dibrom-3,5-acetophenon vom Schmelzpunkt 68°.

¹ Chem. Weckblad, 6, 899—913, C. 1910, I, 261.

² Arch. d. Pharm., 240, 1 (1901).

Daraus ergibt sich folgendes Reaktionsschema:



***o*-Anisidin \rightarrow Methyl-(amino-2-dibrom-3,5-phenyl)-äther.**

5 g Anisidin (rein Kahlbaum) wurden, in Eisessig gelöst, mit 52 cm^3 Bromlösung bromiert (Kühlen, Rühren etc.). Nachdem alles Brom verbraucht war, wurde das Reaktionsgemisch mit seinem halben Volumen Bromwasserstoffsäure versetzt und das ausgeschiedene Bromhydrat auf einem gehärteten Filter scharf abgesaugt. Ausbeute an Bromhydrat 14 $\frac{1}{2}$ g.

Es empfiehlt sich deshalb, auf die Abscheidung des Bromhydrats hinzuarbeiten, weil die bromierte Base selbst nur als ölige Flüssigkeit erhalten wird. Neutralisiert man nämlich das Reaktionsgemisch und destilliert mit Wasserdampf, so geht in sehr lange dauernder Destillation ein gelbliches Öl über, das auch nach längerem Stehen im Eiskasten nicht erstarrte. Übergießt man etwas von dem Öl mit konzentrierter Chlorwasserstoffsäure, so gesteht alles zu einer schwach rosafarbenen Masse, die sich unter dem Mikroskop als gut krystallisiert erweist (büschelförmig gruppierte Nadeln). Zur Analyse wurde das leicht erhältliche Acetylderivat der Base verwendet.

Übergießt man nämlich das ölige Produkt mit Essigsäureanhydrid, so beginnt schon nach wenigen Minuten Abscheidung von Krystallen. Nach einiger Zeit fügt man Wasser zu, wartet, bis alles Essigsäureanhydrid zersetzt ist, und saugt ab. Der Körper ist löslich in Äther, Benzol und Alkohol, nicht löslich in Wasser, krystallisiert aus Alkohol in prismatischen Krystallen vom F. P. 145°.

I. 0.1687 g Substanz; 0.2153 g CO_2 ; 0.0482 g H_2O .

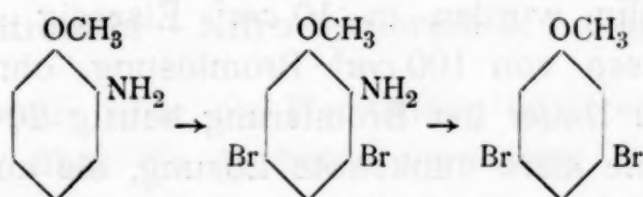
II. 0.1742 g Substanz; 0.2122 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_9H_9ONBr_2$
C	34·81	—	35·18
H	3·19	—	2·93
Br	—	51·84	52·12

Zur Konstitutionsermittlung wurde das Öl in Alkohol gelöst und die Lösung mit salpetriger Säure gesättigt. Nachdem die Zersetzung des Diazosalzes auf dem Wasserbade beendet war, wurde die alkoholische Lösung mit Tierkohle gekocht, nach dem Abfiltrieren eingengt und verdunsten gelassen. Hierbei krystallisierten die farblosen Prismen einer bei 38° schmelzenden Verbindung. Als Schmelzpunkt des Dibrom-3,5-anisols gibt Blau¹ 37 bis 38° an.

Daraus ergibt sich folgendes Reaktionsschema:



Wenn man das Bromhydrat mit dem Doppelten der theoretischen Menge an Kaliummetabisulfit zu einem Brei verrührt und im übrigen nach Witt diazotiert und reduziert, so erhält man eine krystallisierte stickstoffhaltige Substanz. Sie ist löslich in Äther, Benzol, Alkohol, nicht löslich in Wasser und krystallisiert aus wässrigem Alkohol in Nadeln vom F. P. 86°. Über diese Substanz wurde bisher nichts ermittelt.

o-Amidophenol

gibt bei der Bromierung in Eisessig eine hellbraune Substanz, nach den Gewichtsverhältnissen zu schließen ein Substitutionsprodukt. Diese Substanz konnte aber bisher nicht farblos und nicht krystallisiert erhalten werden. Gewisse Farbenreaktionen deuten darauf hin, daß der Niederschlag das Amino-2-dibrom-3,5-phenol von Bamberger² enthält.

¹ Monatshefte für Chemie, 7, 630 (1886).

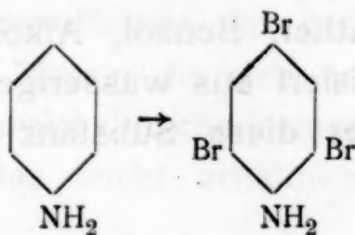
² Berl. Ber., 39, 4249 (1907).

Bromierungen in der *m*-Reihe.

In der *m*-Reihe sind es die 2,4,6-Tribromderivate, die sich mit besonderer Leichtigkeit bilden. Der Ersatz des zweiten Substituenten durch Brom, der in der *o*- und *p*-Reihe häufig Tribromanilin als unerwünschtes Nebenprodukt liefert, ist hier niemals beobachtet worden. Daher erübrigen sich auch gewisse in der *o*- und *p*-Reihe nötige Vorsichtsmaßregeln; so genügte es bei der Bromierung des *m*-Nitrilanilins, daß die Base teils gelöst, teils suspendiert sei. Auch scheint Kühlung wenigstens bei der Tribromierung nicht unerlässlich zu sein; darauf deuten Erfahrungen am Anilin hin, dessen Bromierung hier beschrieben sei.

Anilin → Tribrom-2, 4, 6-anilin.

5 g Anilin wurden in 10 cm³ Eisessig gelöst, durch Einfließenlassen von 100 cm³ Bromlösung, ohne zu kühlen, bromiert. Die Dauer der Bromierung betrug 20 Minuten. Es resultierte eine klare dunkelrote Lösung, die auf Zusatz von Wasser unter völliger Entfärbung 17½ g schneeweißes reines *s*-Tribromanilin, F. P. 122°, abschied. Bei der Herstellung dieses Präparates haben zuerst Silberstein¹ und neuerdings Fries² durch Anwendung von Eisessig günstige Resultate erzielt.



m-Toluidin → Methyl-3-tribrom-2, 4, 6-anilin.

Über die Herstellung letzterer Verbindung finden sich in der Literatur nur die Angaben von Wroblewski³ sowie Neville und Winther,⁴ welche das Präparat durch Bromieren

¹ Journal für prakt. Chemie, 27, 101 (1884).

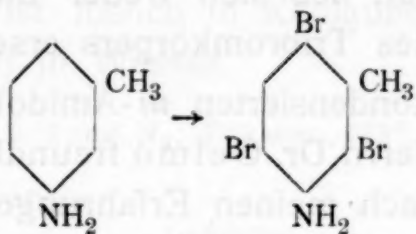
² Annalen, 346, 163 (1906).

³ Annalen, 168, 195 (1873).

⁴ Berl. Ber., 13, 975 (1880).

in wässriger saurer, aber auch in alkoholischer und ätherischer Lösung erhielten. Angaben über die Ausbeute machen sie nicht. Bromiert man in Eisessig, so wird die Ausbeute quantitativ.

3 g *m*-Toluidin in 10 cm³ Eisessig wurden in eisgekühlter Lösung unter Rühren durch rasches Eintropfen von 54 cm³ Bromlösung bromiert. Das mit Wasser völlig gefällte Produkt, 9½ g, krystallisiert aus Alkohol in prächtigen atlasglänzenden Nadeln vom F. P. 101°.



m-Nitranilin → Nitro-3-tribrom-2, 4, 6-anilin.

Die Literatur über die Herstellung letzterer Verbindung läßt Angaben über die Ausbeute vermissen. In der letzten Mitteilung über das Präparat (Jackson und Jones¹) wird nach einer alten Methode von Körner gearbeitet (Bromierung mit bromdampfbeladener Luft; Ausbeute nicht mitgeteilt).

3·3 g *m*-Nitranilin (technisch Merck) wurden in 15 cm³ Eisessig teils gelöst, teils suspendiert und unter Kühlung und gutem Rühren mit 39 cm³ Bromlösung versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde nunmehr kurze Zeit bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen und hierauf mit Wasser im Überschuß gefällt. 8 g Produkt. Krystallisiert aus Alkohol in gelben Nadeln. F. P. 102·5°.

m-Phenylendiamin

gibt bei der Bromierung in Eisessig eine tiefbraune Substanz, nach den Gewichtsverhältnissen zu schließen ein Substitutionsprodukt. Es konnte aber bisher entweder entfärbt noch in krystallisierter Form erhalten werden.

¹ Am., 49, 46—50; C. 1913, 1, 900.

***m*-Aminobenzaldehyd → Amino-3-tribrom-2, 4, 6-benzaldehyd.**

Letztere Verbindung wurde nach dem D. R. P. 213502, Kl. 22 *b*,¹ durch Bromieren der sauren wässerigen Lösung des *m*-Amidobenzaldehyds mit Bromwasser erhalten und soll ein korkfarbenes krystallinisches Pulver vom F. P. 136 bis 137° bilden. Die Ausbeute wird nicht angegeben.

Neuerdings hat Blanksma² die Verbindung in der Hand gehabt. Die Originalarbeit war mir nicht zugänglich; aus dem Referat im Zentralblatt ließ sich weder die Provenienz noch der Schmelzpunkt des Tribromkörpers ersehen.

Ich habe den kondensierten *m*-Amidobenzaldehyd (technisch Höchst, von Herrn Dr. Gelmo freundlich zur Verfügung gestellt) bromiert. Nach meinen Erfahrungen enthält das Präparat etwa die Hälfte seines Gewichtes an kondensiertem Aldehyd.

5 g Aldehyd wurden in 25 cm³ Eisessig teils gelöst, teils suspendiert und mit 60 cm³ Bromlösung bromiert. Durch Versetzen mit Wasser im Überschuß wurden 10 g Produkt gewonnen; die Ausbeute ist recht gut. Die Substanz ist löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser; sie krystallisiert aus wässerigem Alkohol in langen, feinen, schwach grünstichigen Nadeln, F. P. 147°.

Die Konstitution der Substanz hat Blanksma³ durch Überführen in *s*-Tribrombenzaldehyd, F. P. 99°, und hierauf in *s*-Tribrombenzoesäure, F. P. 186°, festgestellt. Blanksma erhielt den *s*-Tribrombenzaldehyd durch reduzierende Diazotierung mit Alkohol und salpetriger Säure und darauffolgende Wasserdampfdestillation. Weit vorteilhafter dürfte die Anwendung der Methode von Witt sein.

5 g Tribromamidobenzaldehyd wurden nach Witt diazotiert und reduziert, die Reaktionslösung über Nacht stehen gelassen. Hierbei bildete sich der *s*-Tribrombenzaldehyd Blanksma's in langen, schwach gelblichen Nadeln und vor-

¹ Frdl., IX, 207.

² Chem. Weckblad, 9, 862—870; C. 1912, 2, 1995.

³ L. c.

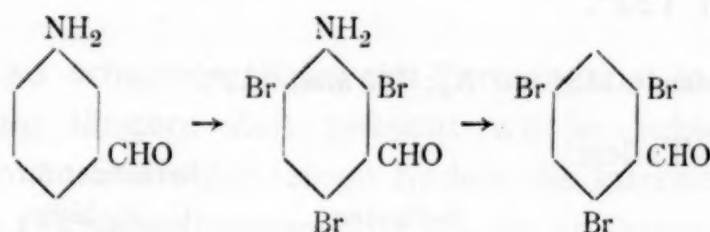
züglicher Ausbeute; er krystallisiert aus Alkohol in farblosen Krystallen vom F. P. 99°.

Um sicherzustellen, daß die Aldehydgruppe durch die starke Salpetersäure Witt's nicht oxydiert wurde, wurde ein Oxim des Aldehyds hergestellt. Der Aldehyd wurde in Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge Hydroxylaminchlorhydrat und $\frac{1}{10}$ normaler Kalilauge versetzt und stehen gelassen. Am nächsten Tage wurde mit Wasser gefällt und das Oxim aus wässerigem Alkohol umkrystallisiert. Es bildet Nadeln vom F. P. 175° und ist löslich in Kalilauge, Äther, Alkohol und Benzol, unlöslich in Wasser.

0.2014 g Substanz; 7.7 cm³ N₂; 745 mm, 123°.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₇ H ₄ ONBr ₃
N	4.32	3.91



***m*-Amidoacetophenon → Methyl-(amino-3-tribrom-2, 4, 6-phenyl)-keton.**

1½ g *m*-Amidoacetophenon, hergestellt nach Camps,¹ F. P. 97°, wurden in 10 cm³ Eisessig gelöst, in der mehrfach beschriebenen Weise mit 22 cm³ Bromlösung bromiert. Bei Zusatz von Wasser gestand das Reaktionsgemisch zu einem Brei; bei weiterem Wasserzusatz ging vorübergehend alles in Lösung; schließlich fiel ein nahezu farbloser Niederschlag aus. Derselbe war löslich in Äther, Alkohol, Benzol und Eisessig, unlöslich in Wasser; er krystallisierte aus wässerigem Alkohol in länglichen Prismen vom Schmelzpunkt 121°. Ausbeute 4 g.

I. 0.1820 g Substanz; 0.1737 g CO₂; 0.0366 g H₂O.

II. 0.1221 g Substanz; 0.1944 g AgBr.

¹ Arch. d. Pharm., 240, 1 (1901).

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I	II	$C_8H_6ONBr_3$
C	26·03	—	26·34
H	2·25	—	2·12
Br.....	—	67·75	67·67

Das essigsäure Filtrat der Bromierung schied beim Stehen Spuren einer dunkelroten Substanz ab, die nicht näher untersucht werden konnte.

Löst man das Tribromketon in kaltem Eisessig, fügt etwas Phenylhydrazin hinzu und läßt über Nacht stehen, so krystallisieren breite spießige Nadeln des Hydrazons aus, die sich auf Zusatz von Wasser stark vermehren. Das Hydrazon ist löslich in Äther, Alkohol, Benzol, unlöslich in Wasser. Aus wässrigem Alkohol läßt es sich umkrystallisieren. Es schmilzt bei 120°.

0·1932 g Substanz; 11·1 cm³ N₂; 745 mm, 122°.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_{14}H_{11}N_2Br_3$
N	6·52	6·26

3 g Amidoketon wurden nach Witt diazotiert und die mit Eis verdünnte Diazolösung in alkoholhaltige CuSO₄-Lösung filtriert. Die Lösung wurde bis zum Aufhören der Stickstoffentwicklung bei Zimmertemperatur stehen gelassen. Es schieden sich allmählich 3 g eines Produktes ab, das in Alkohol, Äther und Benzol löslich, in Wasser unlöslich war und aus wässrigem Alkohol mehrmals umkrystallisiert wurde. Es bildet seideglänzende Schüppchen, aber auch Nadeln vom F. P. 93·5°. Ist lichtempfindlich.

0·1768 g Substanz; 0·1746 g CO₂; 0·0330 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für
		$C_8H_5OBr_3$
C	26·87	26·82
H.	2·08	1·69

2 g des Tribromacetophenons wurden mit $\frac{1}{10}$ normaler Kalilauge übergossen und mit Permanganatlösung so lange erwärmt, bis die öligen Tröpfchen des geschmolzenen Ketons völlig verschwunden waren. Das überschüssige Permanganat wurde mit Alkohol reduziert und der ausgeschiedene Braunstein abgesaugt. Im eingeeengten Filtrat wurde durch Salzsäure eine farblose Säure gefällt, die in organischen Lösungsmitteln sehr leicht löslich war und aus angesäuertem Wasser in feinen Nadeln vom Schmelzpunkt 174° krystallisierte.

0.1229 g Säure (bei 100° getrocknet) verbrauchten 3.16 cm^3 $\frac{1}{10}$ normale Kalilauge.

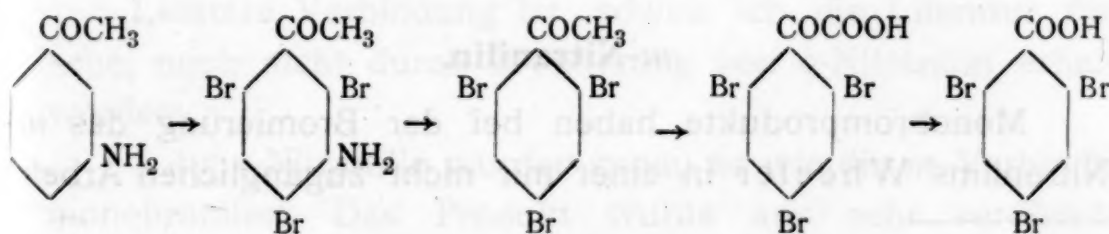
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_8\text{H}_3\text{O}_3\text{Br}_3$
COOH	11.57	11.63

Als die so erhaltene Säure mit Permanganat in schwefelsaurer Lösung längere Zeit gekocht wurde, schieden sich beim Erkalten an Stelle der feinen Nadeln die kurzen derberen Krystalle der *s*-Tribrombenzoesäure ab, die an ihrem Schmelzpunkt (186°) sowie durch Vergleich mit einem von Herrn Prof. Wegscheider freundlich zur Verfügung gestellten Präparat dieser Säure erkannt wurde.

Die Säure vom Schmelzpunkt 174° hat höchstwahrscheinlich die Konstitution einer α -Ketonsäure. Die reaktionshemmende Wirkung der *o*-ständigen Bromatome steht nicht ohne Analogie da; denn bei *o*-alkyl- und arylsubstituierten Ketonen verläuft die Oxydation in gleicher Weise.

Demgemäß lassen sich die durchgeführten Reaktionen durch folgendes Schema ausdrücken:



¹ Vgl. Weyl's Handbuch, II, 522.

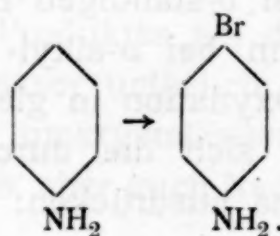
Herstellung geringer bromierter Produkte.

Dem bereits im allgemeinen Teil Gesagten sei hier noch folgendes hinzugefügt: es ist hier beste Kühlung und gutes Rühren unerlässlich; auch kann die Konzentration der Bromlösung zwar herabgesetzt, sie darf aber keineswegs erhöht werden. Es soll nicht mehr als 1 cm^3 in der Minute eintropfen. Die Aminlösung wird mit Vorteil recht verdünnt genommen.

Anilin \rightarrow *p*-Bromanilin.

Die Monobromierung des Anilins praktisch durchzuführen, ist bisher nicht gelungen. Fries¹ erzielte bei der Einwirkung von 1 Mol Brom auf 1 Mol Anilin im günstigsten Falle zirka 30% Monobromprodukt. Da die übrige Ausbeute aus höher bromierten Produkten bestand, waren umständliche Trennungsmethoden nötig.

5 g Anilin wurden in 25 cm^3 Eisessig gelöst, mit Eis gut gekühlt und unter gutem Rühren 34 cm^3 Bromlösung eingetropft. Der Tropfenzufluß wurde so reguliert, daß in der Minute 1 bis $1\frac{1}{2}\text{ cm}^3$ einfließen. Während der ganzen Dauer der Bromierung bildete sich nur ein geringer Niederschlag. Nachdem die Reaktion beendet war, wurde mit einer wässrigen Natriumacetatlösung vollständig ausgefällt. Das Produkt, 9 g schwer, krystallisierte aus 60prozentigem Alkohol in Nadeln, die beim Entstehen farblos waren und sich an der Luft etwas gelblich färbten. F. P. 66° .



m-Nitranilin.

Monobromprodukte haben bei der Bromierung des *m*-Nitranilins Wheeler in einer mir nicht zugänglichen Arbeit²

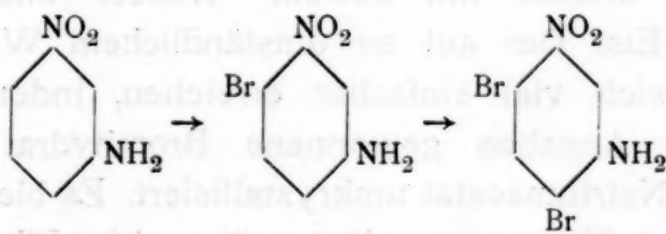
¹ Annalen, 346, 160 (1906).

² Am., 17, 699 (1895).

und neuerdings Körner und Contardi¹ erhalten. Letztere erhielten Gemische verschiedener Isomerer, und zwar sowohl Mono- als auch Di- und Tribromprodukte. Sie bewirkten die Trennung dieser Substanzen durch fraktionierte Krystallisation der Acetylderivate. Sowohl Wheeler als auch Körner und Contardi arbeiteten in Eisessig.

Beim folgenden Versuch gelang es nun, die Bromierung so zu leiten, daß das Nitro-3-brom-4-anilin Hauptprodukt wurde. 5 g reines *m*-Nitranilin wurden in 75 cm³ Eisessig gelöst und die Lösung gut mit Eis gekühlt. Nunmehr wurden 23 cm³ Bromlösung in der bei der vorangehenden Bromierung beschriebenen Weise eingetropft. Die Fällung mit Wasser lieferte zirka 9 g Produkt vom F. P. 125 bis 126°. Nach mehrmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol schmolzen die goldgelben Krystalle bei 131°.

Bromiert man das 4-Brom-3-nitranilin unter den Bedingungen seiner Bildung mit 1 Mol Brom weiter, so kann man aus dem Reaktionsprodukt durch fraktionierte Krystallisation aus Alkohol das in diesem Lösungsmittel gut lösliche Nitro-3-dibrom-4,6-anilin leicht von seinen Beimengungen trennen. Man erhält die Verbindung so in langen goldgelben Nadeln vom F. P. 114 bis 115°.



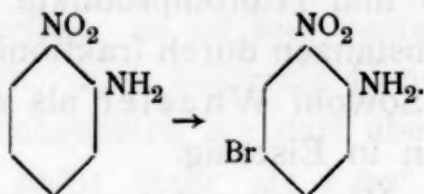
o-Nitranilin → Nitro-2-brom-4-anilin.

Letztere Verbindung ist, soweit ich die Literatur übersehe, noch nicht durch Bromierung von *o*-Nitranilin erhalten worden.

1.4 g *o*-Nitranilin wurden genau so wie die *m*-Verbindung monobromiert. Das Produkt wurde aus sehr verdünntem

¹ Atti, 17, I, 465—480, C. 1908, II, 45.

Alkohol umkrystallisiert. Es wurden so 2 g orangegelber Nadeln vom Schmelzpunkt 111 bis 112° erhalten.

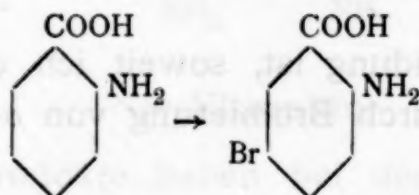


Anthranilsäure → Brom-5-anthranilsäure.

Die Monobromierung der Anthranilsäure unter Anwendung von Eisessig haben Wheeler sowie Wheeler und Oates¹ ausgeführt. Sie arbeiteten mit Brom in Substanz und erhielten je nach der Temperatur etwa ein bis zwei Drittel des Produktes an *p*-Bromanthranilsäure; der Rest der Ausbeute war dibromierte Säure. Die *p*-bromierte Säure wurde in Form ihres Hydrobromides erhalten.

5 g Anthranilsäure wurden in 20 cm³ Eisessig gelöst und genau so wie Anilin usw. monobromiert. Es resultierten 9 g Hydrobromid, welche mit Wasser gefällt wurden.

Die Isolierung der Säure aus dem Salze, ihre Reinigung und Trennung von dibromierter Säure scheint Wheeler Schwierigkeiten gemacht zu haben. Er kocht nämlich je 5 g Hydrobromid dreimal mit 250 cm³ Wasser und kühlt die Filtrate mit Eis. Der auf so umständlichem Wege erzielte Effekt läßt sich viel einfacher erreichen, indem man das nach obigen Angaben gewonnene Bromhydrat aus einer Lösung von Natriumacetat umkrystallisiert. Es bleiben hierbei nur minimalste Mengen ungelöst, während im Filtrat die reine *p*-Bromanthranilsäure in wohlausgebildeten Krystallen vom F. P. 221° ausfällt.



¹ Am. Soc., 31, 565—569; C. 1909, II, 432; Am. Soc., 32, 770—773, C. 1910, II, 215.

Die vorliegende Arbeit ist im ersten Halbjahr 1914 im II. chemischen Institut der Wiener Universität auf Initiative des Verfassers als dessen Dissertation entstanden. Der Vorstand dieses Institutes, Herr Prof. Goldschmiedt, hat die Arbeit fortlaufend mit Wohlwollen und Interesse verfolgt; hierfür sei ihm auch an dieser Stelle gedankt. Dank schulde ich auch den Herren Prof. Franke und Dr. Zerner.

mit 2,3-Oxy-naphtholsäuremethylester

Karl Zerner

an den 2. Vorsitzenden des Instituts, Herrn Prof. Dr. Goldschmiedt

in Wien, am 1. März 1915

Wie ich einer Reihe von Chemikern, die sich mit der Bromierung von Aminen beschäftigt haben, bekannt ist, ist die Bromierung von Aminen eine sehr schwierige Aufgabe. Die meisten Versuche sind bisher mit 2,3-Oxy-naphtholsäuremethylester durchgeführt worden, und es ist zu erwarten, dass die Bromierung von Aminen eine sehr schwierige Aufgabe sein wird.

In dieser Vorlesung soll ich Ihnen die Ergebnisse meiner Untersuchungen mitteilen. Ich habe die Bromierung von Aminen in der folgenden Weise durchgeführt: Ich habe eine Lösung von Aminen in Wasser hergestellt und diese mit einer Lösung von Brom in Wasser versetzt. Die Reaktion ist sehr langsam und es ist zu erwarten, dass die Bromierung von Aminen eine sehr schwierige Aufgabe sein wird.

Herr Prof. Dr. Goldschmiedt hat mir die Aufgabe gestellt, die Bromierung von Aminen zu untersuchen. Ich habe die Bromierung von Aminen in der folgenden Weise durchgeführt: Ich habe eine Lösung von Aminen in Wasser hergestellt und diese mit einer Lösung von Brom in Wasser versetzt. Die Reaktion ist sehr langsam und es ist zu erwarten, dass die Bromierung von Aminen eine sehr schwierige Aufgabe sein wird.

Die Bromierung von Aminen ist eine sehr schwierige Aufgabe. Die meisten Versuche sind bisher mit 2,3-Oxy-naphtholsäuremethylester durchgeführt worden, und es ist zu erwarten, dass die Bromierung von Aminen eine sehr schwierige Aufgabe sein wird.

H. Zerner, München, im Jahre 1915

Über die Kondensation von Terephthalaldehyd mit 2,3-Oxynaphtoesäuremethylester

von

Karl Lugner.

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 29. Oktober 1914.)

Wie in einer Reihe von Arbeiten,¹ welche, von Prof. Goldschmiedt veranlaßt, dessen Schüler ausgeführt haben, gezeigt worden ist, kondensiert sich der Methylester der gelb gefärbten 2,3-Oxynaphtoesäure unter dem Einflusse von Chlorwasserstoff oder Bromwasserstoff mit aromatischen Aldehyden unter Bildung von halogenhaltigen Produkten. Ähnliches Verhalten ließ sich auch bei dem 1,3-Dioxynaphtoesäureäthylester-2² leicht nachweisen.

In diesen Verbindungen läßt sich das Halogen leicht durch Hydroxyl, Alkoxyl, Amine etc. verdrängen. Die Geschwindigkeit der Reaktion wird sehr stark beeinflußt durch die Natur des Halogens und durch jene des Substituenten im Aldehyd.

Herr Prof. Dr. G. Goldschmiedt hat mir nun die Aufgabe übertragen, mit einem Dialdehyd, und zwar dem Terephthalaldehyd, mittels trockenem Halogenwasserstoffgas Kondensationen vorzunehmen. Es war zu vermuten, daß sowohl

¹ F. Friedl, Monatshefte für Chemie, 31, 917 (1910), Benzaldehyd; L. Roslav, Monatshefte für Chemie, 34, 1503 (1913), Benzaldehyd; M. Rebeck, Monatshefte für Chemie, 34, 1519 (1913), *p*-Tolylaldehyd; F. Weishut, Monatshefte für Chemie, 34, 1547 (1913), Anisaldehyd; J. Seib, Monatshefte für Chemie, 34, 1567 (1913), *p*- und *m*-Nitrobenzaldehyd.

² H. Novak, Monatshefte für Chemie, 35, 909 (1914), Benzaldehyd.

eine als auch beide Carbonylgruppen in Reaktion treten würden, so daß man zu einer in bezug auf Terephtalaldehyd asymmetrischen und zu einer symmetrischen Verbindung gelangen werde. Ich möchte gleich vorwegnehmen, daß immer nur ein Molekül Ester mit einem Molekül Aldehyd reagierten, gleichviel welche Mengenverhältnisse angewendet worden sind, so daß eine Aldehydgruppe intakt blieb. Gleichgültig war es hierbei, ob mit Chlorwasserstoffgas oder mit Bromwasserstoffgas kondensiert wurde. Nichtsdestoweniger zeigte die freie Aldehydgruppe großes Bestreben, sich bei den Umsetzungen des Halogens mit Alkoholen und Aminen auch an der Reaktion zu beteiligen, häufig in ungünstigem Sinne, da z. B. Terephtalaldehyd mit Ammoniak je nach der Art des Lösungsmittels ein Hydramid¹ oder ein Imid gibt. Es konnte niemals eine einheitliche Reaktion erzielt werden. Durch Methylalkohol wurde an Stelle des Halogens die zu erwartende Methoxylgruppe eingeführt, gleichzeitig trat jedoch an der Aldehydgruppe Acetalbildung ein. Mit Anilin wurde die Bildung einer der Schiff'schen Base analogen Verbindung beobachtet, während an Stelle des Halogens der Anilrest getreten war. Die Oxydation zur entsprechenden Säure mißlang dagegen in allen Fällen, da entweder keine Reaktion eintrat oder bei stärkeren Oxydationsmitteln das Produkt an der Kondensationsstelle gespalten wurde. Sämtliche Versuche wurden mit dem Hydroxylderivat vorgenommen. Mit Silberoxyd in wässriger Acetonlösung wurde selbst nach andauerndem Kochen keine Umsetzung beobachtet. Die Oxydation nach den Angaben Sachs'² mit einer Lösung von Kaliumpermanganat in Aceton führte nicht zum Ziel, da nur eine gelbgrüne Schmiere erhalten wurde, die nicht gereinigt werden konnte. Auch durch Lösen des Aldehyds in Benzol und anhaltendes Schütteln mit festem Kaliumpermanganat konnten krystallisierende Verbindungen nicht erlangt werden. Ebenso mißlang die Darstellung der Säure mittels Eisessigchromtrioxydlösung.

Bei der Einwirkung von Natriumacetat und Essigsäureanhydrid auf die Chlorverbindung konnten keine krystalli-

¹ Oppenheimer (Berl. Ber., 19, 576, 86).

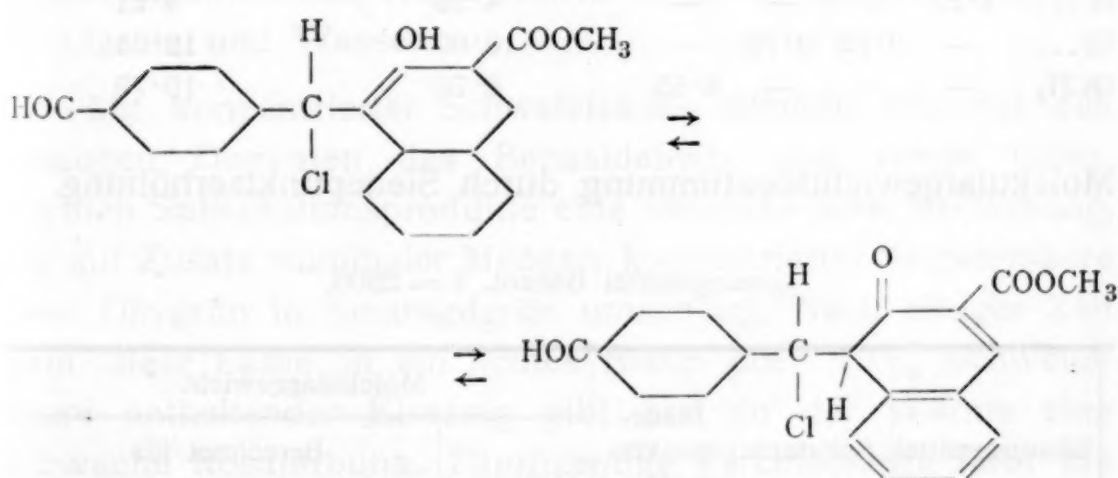
² Berl. Ber., 34, 497 (1901).

sierten Substanzen erhalten werden; das beim Eingießen des Reaktionsgemisches in Wasser sich abscheidende weiße, flockige Pulver ballt sich bald zu einer klebrigen Masse zusammen, die später wieder erstarrt.

Der Ersatz der Gruppe $=N.C_6H_5$ im Anil durch $=N.NH.C_6H_5$ bot keinerlei Schwierigkeiten.

Im allgemeinen sind die Verhältnisse analog denen des Chlorkondensationsproduktes der aromatischen Monoaldehyde. Auch hier gelingt der Ersatz des Halogens durch Hydroxyl und Alkoxy entsprechend leicht, während Phenol selbst bei tagelangem Kochen fast gar keinen Einfluß ausübt. Nur bei Anwendung von Natriumphenolat erzielt man rasch Umsetzung. Aus ganz analogen Gründen wirken auch die Amine leicht ein. In den weitaus meisten Fällen ist Kochen unentbehrlich, die Reaktion verläuft sofort und quantitativ bei Zimmertemperatur unter bedeutender Wärmeentwicklung.

1-(Chlor-*p*-Aldehydobenzyl)-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



Bimolare Mengen 2,3-Oxynaphtoesäuremethylester wurden in absolutem Äther suspendiert und 1 Mol fein pulverisierter Terephthalaldehyd zugefügt. In die gut gekühlte Suspension wurde trockenes Salzsäuregas bis zur Sättigung des Lösungsmittels eingeleitet. Auch bei sämtlichen nachfolgend beschriebenen Substanzen ist ein Gleichgewichtszustand zwischen der Enol- und der Ketoform anzunehmen. Der Einfachheit halber wurden später nur die ersteren durch eine Formel ausgedrückt.

Nach mehrtägigem Stehen in gut verschlossenem Gefäße wurde der am Boden und an den Wänden des Kolbens befindliche Krystallbrei abgesaugt. Er besteht aus gelb gefärbten Nadeln, die stark gekrümmte Flächen haben.

Aus Benzol siebenmal umkrystallisiert, zeigt die Substanz schließlich den konstanten Schmelzpunkt 180.5° . Die Ausbeute an reinem Produkt war sehr gering. Die Analyse zeigt, daß sich an der Kondensation nur eine Aldehydgruppe beteiligt hat.

I. 0.1253 g Substanz gaben 0.3108 g CO_2 und $0.0478\text{ g H}_2\text{O}$.

II. 0.1729 g Substanz gaben 0.0679 g AgCl .

III. 0.1652 g Substanz gaben 0.0653 g AgCl .

IV. 0.2423 g Substanz gaben 0.1568 g AgJ .

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für	
	I.	II.	III.	IV.	$\text{C}_{19}\text{H}_{12}\text{O}_3 \cdot \text{OCH}_3 \cdot \text{Cl}$	$\text{C}_{30}\text{H}_{18}\text{O}_4 (\text{OCH}_3)_2 \text{Cl}_2$
C ...	67.66	—	—	—	67.68	66.77
H ...	4.27	—	—	—	4.26	4.21
Cl ...	—	9.72	9.78	—	10.00	12.35
OCH_3	—	—	—	8.55	8.76	10.79

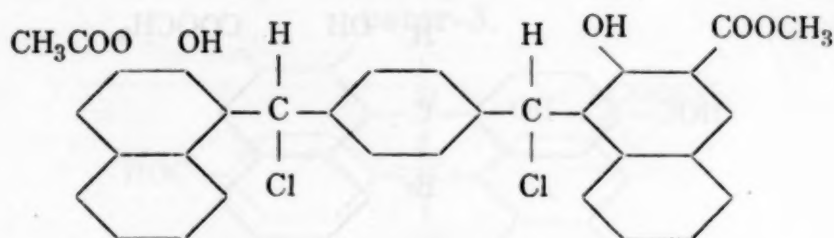
Molekulargewichtsbestimmung durch Siedepunktserhöhung.

Lösungsmittel Benzol. $k = 2600$.

Lösungsmittel	Substanz	Siedepunkts- erhöhung	Molekulargewicht		
			Gefunden	Berechnet für	
				$\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{O}_4 \text{Cl}$	$\text{C}_{32}\text{H}_{24}\text{O}_6 \text{Cl}_2$
I. 15.61 g	0.1532 g	0.081°	315	355	575
II. 15.61	0.2790	0.142	327		
III. 15.61	0.4221	0.214	329		

Es konnte also trotz Anwendung eines Überschusses an Ester und mehrtägiger Einwirkung von Chlor- oder Brom-

wasserstoffgas das erwartete symmetrische Kondensationsprodukt



nicht erhalten werden.

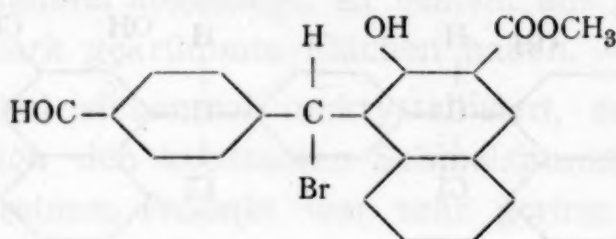
Molekulare Mengen von 2,3-Oxynaphtoesäuremethylester und Terephthalaldehyd mit nur geringem Überschuß des letzteren lieferten nach 14 tägigem Stehen ganz vorzügliche Ausbeuten fast reinen Produktes. Es zeigte den Schmelzpunkt 176° , so daß nach zweimaligem Umkrystallisieren aus trockenem Benzol stets ein analysenreines, bei 181° schmelzendes Präparat erzielt wurde.

Die Substanz ist sehr leicht löslich in Chloroform, leicht in Benzol, Aceton, Essigäther, schwerer in Alkohol und Schwefelkohlenstoff, etwas löslich in Äther, unlöslich dagegen in Ligroin und Wasser.

Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht wie bei den analogen Derivaten des Benzaldehyds und seiner untersuchten Substitutionsprodukte eine intensive Kirschrotfärbung, die auf Zusatz minimaler Mengen konzentrierter Salpetersäure über Olivgrün in Smaragdgrün umschlägt. Nach einiger Zeit geht diese Farbe in ein liches Braun über. 10% Schwefelsäure enthaltender Eisessig gibt erst in der Wärme eine schwache Rosafärbung. 70prozentige Perchlorsäure färbt die Substanz und Lösung wie Schwefelsäure. Auch Zinntetrachlorid gibt Rotfärbung, die Lösung fluoresziert orange, beim Erwärmen entsteht ein liches Gelb, das beim Erkalten wieder in Rot übergeht. Eisenchlorid gibt sofort die Grünfärbung, die beim Stehen, rascher durch Kochen, an Intensität zunimmt.¹

¹ Die Eisenchloridreaktionen wurden alle in methylalkoholischer Lösung durchgeführt.

1-(Brom-*p*-Aldehydobenzyl)-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



Die Kondensation mit trockenem Bromwasserstoffgas wurde in vollkommen analoger Weise wie die mittels Chlorwasserstoff durchgeführt. Auch hier gelang es nicht, beide Aldehydgruppen des Terephtalaldehyds in Reaktion treten zu lassen, sondern es setzten sich immer nur je ein Molekül des Esters und des Aldehyds um. Im Gegensatz zur Kondensation mit Salzsäuregas geht hier der in Äther suspendierte Aldehyd allmählich vollkommen in Lösung, das Reaktionsprodukt kristallisiert aber bedeutend langsamer und schlechter. Auch bleiben die Ausbeuten bedeutend hinter denen der Chlorverbindung zurück. Die gelbe Krystallisation wurde aus trockenem Benzol zweimal umkrystallisiert. Der Schmelzpunkt des analysierten reinen Präparates lag zwischen 169 bis 170°. Es ist schwerer löslich als die entsprechende Chlorverbindung.

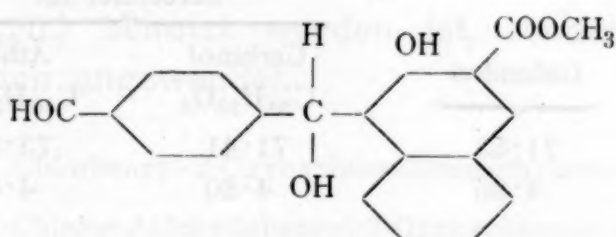
Mit konzentrierter Schwefelsäure gibt das Bromkondensationsprodukt eine blauviolette Färbung, die auf Zusatz minimaler Mengen konzentrierter Salpetersäure in Grün umschlägt. 10prozentige Schwefelsäure in Eisessig färbt die Substanz in der Kälte nicht, beim Erwärmen wird die Lösung rotorange. Perchlorsäure gibt eine rotviolette Färbung, Zinntetrachlorid wird schwach rosa gefärbt, während die Substanz eine tiefdunkelbraune Farbe annimmt. Alkoholische Eisenchloridlösung bewirkt dieselben Erscheinungen wie beim Chlorderivat.

0.3211 g Substanz gaben 0.1493 g AgBr.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{15}O_4Br$
Br.....	19.79	20.01

1-(Hydroxy-*p*-Aldehydobenzyl)-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



Durch Kochen des Chlorkondensationsproduktes in alkoholfreiem Aceton mit der berechneten Menge Wasser konnte selbst nach mehreren Stunden keine nennenswerte Reaktion beobachtet werden. Setzt man aber zur heißen Lösung des Chlorkondensationsproduktes in Aceton langsam Wasser bis zur bleibenden Trübung zu, so genügt schon einstündiges Kochen, um praktisch vollständige Umsetzung zu erhalten. Aus der erkalteten Lösung fällt alsbald eine schön krystallisierte Verbindung aus. Nach dreimaligem Umkrystallisieren aus Aceton und Wasser blieb der Schmelzpunkt der Substanz bei 167° konstant; sie besteht aus gelben, glitzernden, unter dem Mikroskop als derbe Prismen mit rissigen Flächen erscheinenden Kryställchen, die bei 159° schmelzen und in Benzol, Chloroform, Aceton, Essigäther leicht löslich sind. Die Ausbeute an analysenreinem Produkt beträgt ungefähr 70% der Theorie.

Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht eine dem Chlorkondensationsprodukt analoge Kirschrotfärbung, die auf Zusatz von Salpetersäure in Grün umschlägt.

Einfacher ist die Darstellung des Hydroxyderivates aus dem Bromkondensationsprodukt. Hier verläuft der Austausch schon bei Zimmertemperatur in kurzer Zeit. 1 g Bromkondensationsprodukt wurde in zirka 70 cm^3 Aceton gelöst und zu der etwas trüben Lösung 5 cm^3 Wasser zugefügt. Es trat sofort Rotfärbung ein. Nach einstündigem Stehen unter gelegentlichem Umschütteln fiel auf weiteren Zusatz von Wasser eine bräunliche Krystallisation aus, die nach zweimaligem Umkrystallisieren den Schmelzpunkt von 166° zeigte.

0.1680 g Substanz gaben 0.4406 g CO₂ und 0.0745 g H₂O.

In 100 Teilen:

		Berechnet für	
		Carbinol	Äther
		C ₂₀ H ₁₆ O ₅	C ₄₀ H ₃₀ O ₉
C	Gefunden 71.53	71.41	73.37
H	4.96	4.80	4.62

Es ist demnach das Carbinol entstanden wie in den von Friedl,¹ Seib² und Weishut² studierten Fällen. Rebek⁴ gewinnt bei analoger Arbeitsweise den Äther, aus der Bromverbindung jedoch das Hydroxylderivat.

Wird das von Weishut dargestellte Chlorkondensationsprodukt des Anisaldehyds⁵ mit der berechneten Menge Wassers längere Zeit gekocht, so entsteht auch hier der Äther.

Die Substanz gibt dieselben Färbungen wie die Chlorverbindung, mit konzentrierter Schwefelsäure kirschrot, mit Salpetersäure versetzt, smaragdgrün, mit Eisessig-Schwefelsäuregemisch schwach rosa und mit Perchlorsäure kirschrot. Von Zinntetrachlorid hingegen wird nur die Substanz braun gefällt, die Lösung bleibt jedoch fast farblos. Eisenchlorid gibt sofort eine tief indigoblaue Farbe, die beim Erwärmen in Dunkelgrün übergeht.

Bestimmung der Umsetzungsgeschwindigkeit des Chlor-, respektive Bromkondensationsproduktes mit Wasser.

Um die Reaktionsfähigkeit der Halogene zu bestimmen, wurden Lösungen in Benzol bei konstanter Temperatur mit Wasser geschüttelt.

Zu Vergleichszwecken wurde, wie in den analogen Fällen, die von Friedl⁶ dargestellte Chlorverbindung zu gleicher Zeit

¹ Monatshefte für Chemie, 31, 925 (1910).

² Monatshefte für Chemie, 34, 1581 (1913).

³ Monatshefte für Chemie, 34, 1553 (1913).

⁴ Monatshefte für Chemie, 34, 1529 (1913).

⁵ Monatshefte für Chemie, 34, 1555 (1913).

⁶ Monatshefte für Chemie, 31, 917 (1910).

der nämlichen Umsetzung unterworfen. Wegen der geringen Löslichkeit konnte die Konzentration bei diesem Versuche nicht dieselbe sein, wie bei analogen Substanzen in früheren Arbeiten ($1/_{125}$ n.) benutzt worden ist, sondern es wurden $1/_{250}$ n.-Lösungen angewendet.

I. 0·3256 g 1-Chlorbenzyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3,

II. 0·3546 g 1-Chlor-*p*-Aldehydobenzyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3,

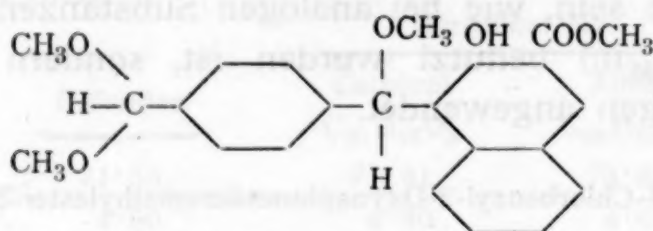
III. 0·3990 g 1-Brom-*p*-Aldehydobenzyl-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3

wurden in je 250 cm^3 Benzol gelöst, mit je 100 cm^3 Wasser versetzt und auf der Schüttelmaschine bei Zimmertemperatur die Reaktion durchgeführt. In bestimmten Zeitintervallen wurden je 10 cm^3 der Wasserschicht entnommen und mittels $1/_{100}$ n. Kalilauge der Gehalt an Salzsäure durch Titrieren mit Phenolphthalein als Indikator bestimmt. Sämtliche bei der Umsetzung benutzten Jenaer Gläser waren gedämpft, auch wurde nur frisch destilliertes und ausgekochtes Wasser verwendet.

Zeit	Kubikzentimeter KOH			In Prozenten HCl, respektive HBr			Temperatur
	I.	II.	III.	I.	II.	III.	
30m	0·24	0·18	1·25	2·5	1·9	12·9	19°
1h	0·37	0·28	3·39	3·8	2·9	35·1	20
1 30	0·53	0·36	4·47	5·5	3·7	46·3	20
2 30	0·71	0·52	6·54	7·4	5·4	67·8	20
3 30	0·87	0·63	7·82	9·0	6·5	81·0	20
4 30	0·93	0·70	8·11	9·6	7·2	84·0	19
5 30	1·01	0·80	8·62	10·5	8·3	89·3	20
6 30	1·05	0·86	8·80	10·9	8·9	91·2	20

Aus den Beobachtungen ist zu ersehen, daß die Geschwindigkeit der Reaktion bei dem Terephtalaldehydkondensationsprodukte im Vergleiche mit jener des Benzaldehydderivates bei Anwendung derselben Halogenwasserstoffsäure zurücktritt und daß die Umsetzung des bromhaltigen Terephtalabkömmlings viel schneller erfolgt als bei dem chlorhaltigen, was in vollster Übereinstimmung mit den früheren Beobachtungen steht.

1-(Methoxy-p-dimethoxymethyl-benzyl)-2-Oxynaphtoesäure-methylester-3.



2 g Chlorkondensationsprodukt wurden in absolutem Äther gelöst, mit 6 cm^3 (zirka 5 Mole) Methylalkohol versetzt und durch 2 Stunden am Rückflußkühler gekocht; nach dem Einengen fielen gelbe Kryställchen aus, die aber zum größten Teil unverändertes Ausgangsmaterial waren. Da durch sechstündiges Kochen keine nennenswerte Umsetzung erfolgte, wurde Methylalkohol als Lösungsmittel gewählt, und zwar wurden 3 g Chlorkondensationsprodukt in 100 cm^3 Methylalkohol gelöst und durch 4 Stunden am Wasserbad gekocht. Nach kurzem Stehen trat eine schöne Krystallisation von gelben Nadeln ein, die den Schmelzpunkt 148.5° zeigten. Nach dreimaligem Auflösen in Methylalkohol und Versetzen der handwarmen Lösung mit Wasser bis zur bleibenden Trübung war der Schmelzpunkt der ausfallenden glitzernden, gelben, schön ausgebildeten Nadelchen, die unter dem Mikroskop als lange, dünne Platten erscheinen, konstant bei 150° . Sie sind in Benzol und Aceton leicht, in Methylalkohol und Äther schwerer löslich, in Wasser und Ligroin dagegen fast unlöslich.

Mit konzentrierter Schwefelsäure entsteht Kirschrotfärbung, die auf Zusatz von Salpetersäure allmählich in Dunkelgrün übergeht. Eisessig-Schwefelsäuregemisch gibt in der Kälte keine, in der Wärme nur eine schwach gelbe Farbenreaktion. Perchlorsäure färbt die Lösung intensiv kirschrot, Zinntetrachlorid färbt die Substanz rot, die Lösung schwach rot, in der Wärme wird die Lösung gelb, beim Erkalten erscheint wieder die rote Farbe. Mit Eisenchlorid tritt Grünfärbung ein.

I. 0.1663 g Substanz gaben 0.4233 g CO_2 und 0.0870 g H_2O .

II. 0.1952 g Substanz gaben 0.4977 g CO_2 und 0.1066 g H_2O .

III. 0·1797 g Substanz gaben 0·3763 g Ag J.

IV.¹ 0·1945 g Substanz gaben 0·4559 g Ag J.

In 100 Teilen:

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C	69·42	69·54	—	—
H	5·85	6·11	—	—
OCH ₃	—	—	27·67	30·97 ¹

	Berechnet für		
	C ₁₉ H ₁₂ O ₃ (OCH ₃) ₂	C ₁₉ H ₁₄ O ₃ (OCH ₃) ₃	C ₁₉ H ₁₂ O ₂ (OCH ₃) ₄
C	71·98	69·08	69·67
H	5·18	5·80	6·10
OCH ₃	17·72	24·35	31·32

Die Analyse zeigte demnach, daß nicht nur an Stelle des Chloratoms die Methoxylgruppe eingeführt wurde, sondern daß auch an der freien Aldehydgruppe Acetalbildung eingetreten war, die durch die bei der ersten Reaktion frei werdende Salzsäure begünstigt wurde. E. Fischer und Giehe² beobachteten in diesem Falle vollkommen analoge Acetalbildung beim Digerieren von Aldehyden mit Alkohol bei Gegenwart von wenig Salzsäure als Katalysator. Dies scheint auch der Grund zu sein, daß bei den ersten Darstellungsversuchen ein einheitliches Produkt nicht erhalten werden konnte, da ein zu geringer Überschuß an Methylalkohol vorhanden war, vielleicht auch teilweise das Methylalkoholat entstand.

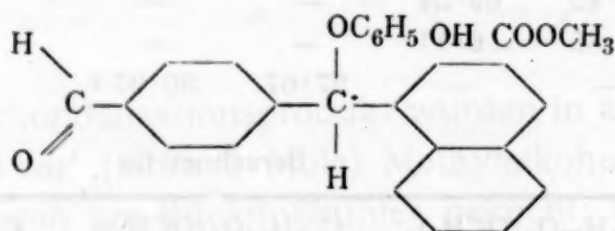
Das dem Methoxy- entsprechende Äthoxyprodukt konnte trotz mehrmaligem Versuch nicht dargestellt werden. Das Chlorkondensationsprodukt wurde in Benzol aufgelöst und mit einem Molekül Äthylalkohol gekocht, dann wurden weitere zwei Moleküle Alkohol hinzugefügt und durch 3 Stunden gekocht. Es trat selbst nach monatelangem Stehen keine KrySTALLISATION ein, desgleichen auch, wenn Äthylalkohol selbst

¹ Unter Zusatz von Phenol. Weishut, Monatshefte für Chemie, 33 (1912).

² Berl. Ber., 30, 3053 (1897); Berl. Ber., 31, 545 (1898).

als Lösungsmittel verwendet wurde. Es konnte nur im besten Falle ein gelber Lack erhalten werden.

**1-(Phenoxy-*p*-Aldehydbenzyl)-2-oxynaphtoesäuremethyl-
ester-3.**



Die Darstellung dieses Produktes bot beträchtliche Schwierigkeiten. Es ist unumgänglich notwendig, mit möglichst geringem Überschuß von Phenol zu arbeiten. Stundenlanges Kochen von Chlorkondensationsprodukt und Phenol in Benzol als Lösungsmittel bewirkten keine Umsetzung. Es mußte hier die Reaktion mit Natriumdraht durchgeführt werden. Molare Mengen Phenol und Chlorkondensationsprodukt wurden in absolutem Benzol gelöst, mit der berechneten Menge Natriumdraht versetzt und eine halbe Stunde am Rückflußkühler unter häufigem Zerquetschen des Drahtes, um ihn von der Salzkruste zu befreien, gekocht; hierauf wurde vom ausgeschiedenen Kochsalz abfiltriert, etwas eingeeengt und das Benzol frieren gelassen. Nach dem Schmelzen befand sich am Boden des Gefäßes ein gelber Krystallbrei, der im wesentlichen aus der Oxyphenylverbindung bestand. Durch viermalige Krystallisation aus wässrigem Aceton wurden schmierige Produkte abgetrennt und der konstante Schmelzpunkt 171° erreicht. Die Ausbeute von 3 g Ausgangsmaterial betrug 1 g.

Die Verbindung ist kaum gelblich gefärbt und bildet Büschel feiner, zarter Nadelchen, die erst bei starker Vergrößerung deutlich erkennbar sind. Sie sind in Benzol, Chloroform, Äther, Alkohol und Aceton leicht, in den übrigen Lösungsmitteln schwer löslich.

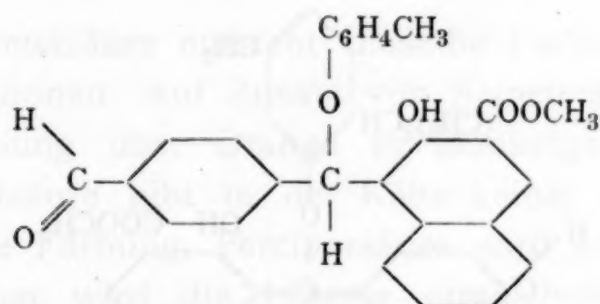
0.01520 g Substanz gaben 0.4212 g CO_2 und 0.0683 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{15}O_4 \cdot OC_6H_5$
C	75.58	75.69
H	5.03	4.89

Die Substanz löst sich in konzentrierter Schwefelsäure mit orangeroter Farbe vollständig auf. Auf Zusatz von Spuren Salpetersäure wird die Lösung kirschrot. Ein Gemisch von Eisessig und Schwefelsäure gibt keine Färbung. Perchlorsäure färbt die Substanz gelb, beim Erwärmen löst sie sich vollkommen, die Perchlorsäure färbt sich dabei tiefdunkel orange. Zinntetrachlorid färbt die Substanz rot, die Lösung ist gelb und fluoresziert, beim Erwärmen wird sie dunkelgelb. Mit Eisenchlorid entsteht eine gelbgrüne Lösung.

1-(*p*-Kresoxy-*p*-Aldehydbenzyl)-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



Auch die Umsetzung der Chlorverbindung mit *p*-Kresol konnte erst auf Zusatz von Natrium erzwungen werden. Die nach sehr langem Stehen ausgefallene Krystallmasse schmilzt bei 198°. Sie wurde aus Benzol und dann noch aus Aceton umkrystallisiert. Man erhält kleine, schöne, lichtgelbe, seiden-glänzende Nadeln, die bei 203° schmelzen. Die Ausbeute beträgt zirka 60% der Theorie.

Die Löslichkeit ist ungefähr die gleiche wie bei der 1-Phenoxyverbindung.

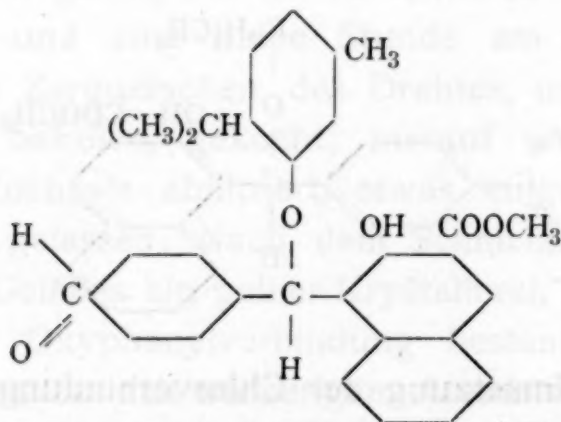
0.1704 g Substanz gaben 0.4722 g CO₂ und 0.0793 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{20}H_{15}O_4 \cdot OC_6H_4 \cdot CH_3$
C	75.57	76.02
H	5.28	5.21

Dieses Derivat färbt die konzentrierte Schwefelsäure ebenfalls kirschrot. Spuren von Salpetersäure verändern nicht die Farbe der Lösung, erst auf weiteren Zusatz wird sie lichtbraun. Ein Gemisch von Eisessig und Schwefelsäure bewirkt nur schwache Färbung. Auch Perchlorsäure gibt nur schwer charakteristische Farben. Erst bei starkem Erwärmen geht die lichtrosa Lösung in Rotbraun über. Zinntetrachlorid färbt die Substanz dunkelrot, die Lösung ist rosa, gelb fluoreszierend. Beim Erwärmen vertieft sich die Farbe und geht schließlich in Rotbraun über. Eisenchlorid gibt Gelbgrünfärbung.

1-(*p*-Cymoxy-*p*-aldehydbenzyl)-2-Oxynaphtoesäuremethylester-3.



Der Versuch, das Thymolderivat durch Kochen von molekularen Mengen der Chlorverbindung und Thymol in absoluter Benzollösung darzustellen, mißlang. Selbst zehnstündiges Kochen erbrachte keine nennenswerte Umsetzung, sondern hauptsächlich nur eine gelbe Schmiere. Auch andere Lösungsmittel versagten. Erst nachdem 2.43 g (1 Mol) Chlor-kondensationsprodukt in 50 cm^3 absolutem Äther suspendiert wurden und mit 1.02 g (1 Mol) Thymol und 0.16 g (1 Mol) Natriumband versetzt, durch 1 Stunde gekocht wurden, ergab

sich durch langsames Eindunsten der vom abgeschiedenen Kochsalz abfiltrierten Äthermenge eine gelbe Krystallisation, nebst reichlichem gelben Öle, das nicht zum Erstarren gebracht werden konnte. Der Schmelzpunkt der Krystalle lag bei 179° , sie wurden viermal durch Krystallisation aus Äther gereinigt, worauf er bei 186° konstant blieb. Es sind gelbe rhombische Blättchen, die mit Ausnahme von Petroläther in sämtlichen gebräuchlichen organischen Lösungsmitteln gut löslich sind. Aus Chloroform scheiden sich schöne, zu Büscheln vereinigte, 4 mm lange Nadeln ab, die jedoch einen etwas tieferen Schmelzpunkt zeigten als die aus Äther erhaltenen Krystalle. Die Ausbeute beträgt 40% der Theorie.

0.1368 g Substanz gaben 0.3848 g CO_2 und 0.0757 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{30}\text{H}_{28}\text{O}_5$
C	76.72	76.89
H	6.19	6.03

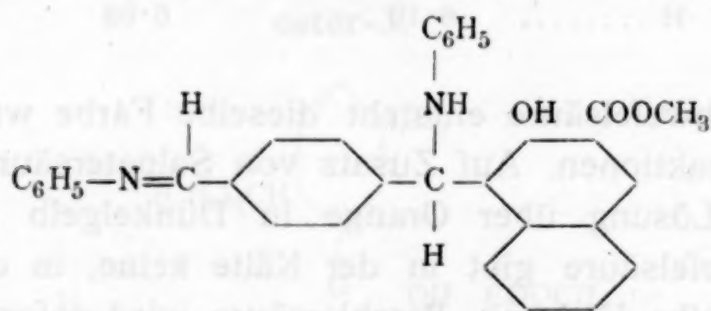
Mit Schwefelsäure entsteht dieselbe Farbe wie bei den früheren Reaktionen. Auf Zusatz von Salpetersäure geht die kirschrote Lösung über Orange in Dunkelgelb über. Eisessig-Schwefelsäure gibt in der Kälte keine, in der Wärme eine weingelbe Färbung. Perchlorsäure wird sofort kirschrot, beim Erwärmen wird die Lösung dunkelbraun. Zinntetrachlorid gibt sofort eine Karminfärbung. Beim Erwärmen geht die Lösung über Orange in Zitronengelb über. Die Substanz wird dabei braun; die Eisenchloridreaktion ist grün.

Einwirkung von Ammoniak auf die Chlorverbindung.

Leitet man in die Lösung der Chlorverbindung in Benzol trockenes Ammoniakgas ein, so tritt sofort eine intensive Rotfärbung der Lösung ein, die nach kurzer Zeit wieder in ein liches Gelb übergeht. Gleichzeitig fällt quantitativ Chlorammon aus. Dieses wurde abfiltriert, nachdem durch etwa

eine Stunde Ammoniakgas durchgeleitet worden war. Erst nach langsamer Verdunstung des Benzols über Paraffin wurde nach 14 Tagen eine geringe Krystallisation erhalten; die Hauptmenge wurde als Öl abgeschieden. Aus anderen organischen Lösungsmitteln konnten überhaupt keine Krystalle erhalten werden. Die Ausbeuten erwiesen sich aber stets als zu klein, um rationelle Trennungen des Reaktionsgemisches durchführen zu können. Wie einleitend erwähnt, mag die kondensierende Wirkung des Ammoniaks an der Aldehydgruppe mitgespielt haben. Der Schmelzpunkt variierte bei den einzelnen Krystallfraktionen ganz beträchtlich und schwankte zwischen 145° und 200°, der Austausch des Chloratoms scheint auch hier sehr leicht durchzuführen zu sein, da schon ein Einleiten in der Dauer von einer Minute in die hand-warme Lösung das Chlorammon quantitativ ausscheiden ließ.

1-(Anilino-*p*-phenylazomethin-benzyl)-2-oxynaphtoesäure-methylester-3.



2 Mol Anilin und 1 Mol Chlorkondensationsprodukt wurden durch 1½ Stunden in trockenem Benzol gekocht. Zu Beginn der Umsetzung trat Rotfärbung der Lösung ein und gleichzeitig fiel ein dicker Brei von salzsaurem Anilin aus. Das Benzol färbte sich nach kurzer Zeit gelb. Es wurde hierauf der Niederschlag abgesaugt, mit heißem Benzol nachgewaschen und das Filtrat eingengt. Die ausfallenden Kryställchen schmolzen bei 157 bis 159°. Nach dreimaligem Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt bei 168° konstant. Die Analyse zeigte, daß das Anilin nicht nur mit dem Halogen, sondern auch mit der Aldehydgruppe reagiert hatte, so daß eine den Schiff'schen Basen analoge Verbindung entstanden war.

- I. 0·1688 g Substanz gaben 0·4877 g CO₂ und 0·0842 g H₂O.
 II. 0·2163 g Substanz gaben 10·4 cm³ Stickstoff bei 751 mm Druck und 20°.

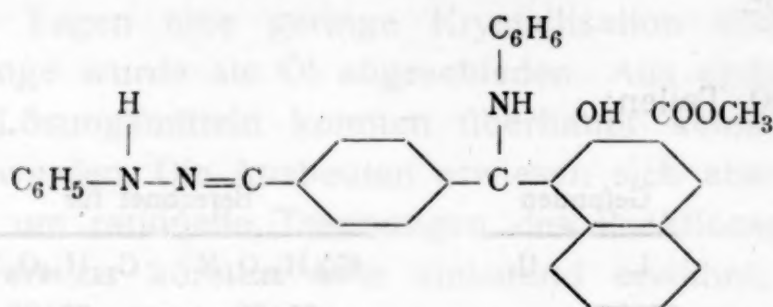
In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für	
	I.	II.	C ₂₆ H ₂₁ O ₄ N	C ₃₂ H ₂₆ O ₃ N ₂
C	78·80	—	75·88	78·98
H	5·58	—	5·15	5·39
N	—	5·54	3·41	5·76

Es wurden daher auf 1 Mol Chlorverbindung 3 Mol Anilin angewendet. Die vorübergehende Rotfärbung konnte abermals beobachtet werden. Nach viertelstündigem Kochen war die Reaktion beendet. Gleichzeitig wurde Wasser in kleinen Tröpfchen im Benzol abgeschieden. In der vom ausgeschiedenen Chlorhydrat abfiltrierten Lösung trat bald Krystallisation ein. Der abgeschiedene Krystallbrei zeigte den Schmelzpunkt 168°, der beim weiteren Umkrystallisieren aus Benzol auf 171° stieg. Das bei dieser Darstellungsweise erhaltene Reaktionsprodukt erwies sich als identisch mit dem bei 168° schmelzenden der früheren Darstellung. Das Präparat, bei starker Vergrößerung unter dem Mikroskop betrachtet, stellt sich als aus kurzen dünnen Stäbchen bestehend dar.

Die Substanz wird von konzentrierter Schwefelsäure gelb gelöst. Dabei wird diese selbst, solange sie ungelöst ist, kirschrot gefärbt. Die Löslichkeit ist bedeutend geringer als bei sämtlichen oben beschriebenen Derivaten. Mit Salpetersäure entsteht auch hier eine olivgrüne Farbe, die bald in Braun umschlägt. Eisessig Schwefelsäure löst das grün angefärbte Derivat sehr schnell mit orangeroter Farbe, während Perchlorsäure nur die Substanz schwach braun färbt. Beim Erwärmen erscheint auch hier die Kirschrotfärbung, die bei weiterem Erhitzen in Rotbraun übergeht. Durch Zinntetrachlorid wird die Substanz gelbbraun, die Lösung rosa. Die Eisenchloridreaktion ist positiv.

1-(Anilino-*p*-aldehydophenylhydrazon-benzyl)-2-oxynaphtoesäuremethylester-3.



Die Darstellung des Hydrazons der Chlorverbindung durch Versetzen der benzolischen oder alkoholischen schwach essigsäuren Lösung mit Phenylhydrazin versagte. Wohl reagierte das Chloratom fast momentan, aber die Darstellung scheiterte immer an der Unmöglichkeit, das Hydrazon in Kristallform abzuscheiden. Gewöhnlich konnte nur eine dunkelrote Schmiere erhalten werden.

Wenn aber an Stelle des Chlorkondensationsproduktes das oben beschriebene Anilprodukt zur Umsetzung verwendet wurde, so gelang der Ersatz der Gruppe $N.C_6H_5$ durch $N.NH.C_6H_5$ in vollkommen einwandfreier Weise. Analoge Verdrängungen wurden auf Veranlassung von Prof. Goldschmidt in großer Zahl von dessen Schülern ausführlich beschrieben und auch von anderer Seite wurden einschlägige Reaktionen bearbeitet. In der Regel wurde bei in Wasser unlöslichen Aldehyden in methylalkoholischer Lösung gearbeitet. Der geringen Löslichkeit meines Anilproduktes in Alkohol halber wurde auf dieses Lösungsmittel verzichtet und die Reaktion in Benzol durchgeführt, wo sie glatt vor sich ging.

2.4 g Anil wurden in Benzol gelöst und mit 0.7 g frisch destillierten Phenylhydrazins versetzt. Es trat keinerlei Farbumschlag mehr ein. Während des Kochens schon fiel eine gelbe Krystallmasse aus, die sich beim Erkalten des Lösungsmittels bedeutend vermehrte. Die abgesaugte Krystallisation zeigte einen Schmelzpunkt von 202° unter teilweiser Zersetzung. Im vorgeheizten Bade wurde 204 bis 205° beobachtet. Die Substanz ist nicht licht- und luftbeständig. Im verschlossenen Gefäße hält sie sich im Dunkeln recht gut.

Das Hydrazon wird in fast analysenreinem Zustand abgeschieden, so daß eine weitere Reinigung überflüssig erscheint.

Das Präparat besteht aus wetzsteinförmigen Kryställchen.

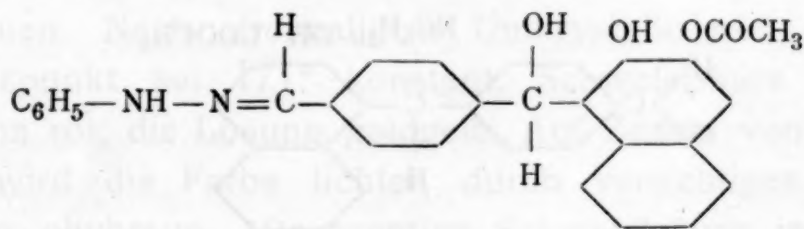
0.1932 g Substanz gaben bei 20° und 753 mm Druck 14.7 cm³ Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{32}H_{27}O_3N_3$
N	8.78	8.39

Konzentrierte Schwefelsäure färbt sich kaum in der Kälte, die Substanz wird dabei dunkelbraun, beim Erwärmen erhält man aber eine kirschrote Lösung. Salpetersäure bewirkt eine olivbraune Farbe, die auf weiteren Zusatz in Smaragdgrün umschlägt. Bei längerem Stehen wird sie orange gelb. 10% Schwefelsäure, enthaltend Eisessig, färbt die Substanz rot, später olivgrün, während die Lösung dunkelorange ist; beim Erwärmen wird sie etwas lichter. Perchlorsäure färbt das Derivat olivgrün, die Lösung zitronengelb; beim Erwärmen geht sie über Rot in Rotbraun über. Zinntetrachlorid verhält sich in der Kälte indifferent; beim Erwärmen wird die Substanz schmutzigbraun. Die Lösung bleibt ungefärbt. Auch hier gibt Eisenchlorid die grüne Reaktion.

1-(Hydroxy-*p*-aldehydphenylhydrazon-benzyl)-oxynaphtoesäuremethylester-3.



Die Darstellung des Hydrazons der Hydroxyverbindung gelingt leicht. Molare Mengen des Aldehyds und Phenylhydrazin wurden in Benzol gelöst und durch 10 Minuten gekocht. Auch hier begann in der Hitze die Krystallisation des Hydrazons. Nach kurzem Stehen wurden die ausgefallenen Kryställchen abgesaugt, die den Schmelzpunkt 213° zeigten.

Im Lösungsmittel konnten Wassertröpfchen beobachtet werden. Das Hydrazon wurde zur weiteren Reinigung aus Toluol umkristallisiert. Im analysenreinen Zustand schmilzt es bei 215°. Im Lichte und an der Luft färbt es sich bald braun.

Das Hydrazon des Hydroxyproduktes ist in sämtlichen Lösungsmitteln schwerer löslich als das des Anilinderivates.

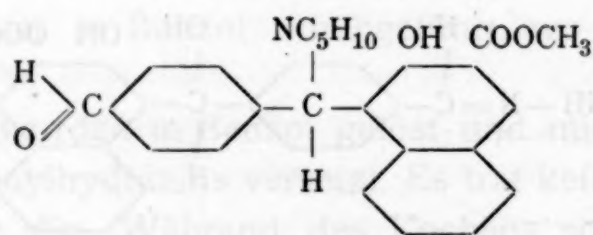
0.2107 g Substanz gaben bei 21° und 755 mm Druck 11.4 cm³ Stickstoff.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₆ H ₂₂ O ₄ N ₂
N	6.24	6.57

Konzentrierte Schwefelsäure löst die Substanz sofort zu einer dunkelvioletten Lösung. Durch Zusatz von konzentrierter Salpetersäure geht die violette Farbe allmählich in ein liches Olivgrün über. 10prozentige Schwefelsäure gibt dieselben Reaktionen wie beim Anilphenylhydrazon. Perchlorsäure färbt die Substanz sofort schwarzviolett an, während die Lösung schwach grün gefärbt ist. Beim Erwärmen wird auch hier die Lösung rotbraun. Zinntetrachlorid bräunt die Substanz, die Lösung fluoresziert schwach rot. Eisenchlorid gibt die bekannte Grünfärbung.

1-Piperidino-*p*-Aldehydbenzyl-2-Oxynaphtoesäuremethyl-ester-3.



Dieses Derivat wurde durch Lösen des Chlorkondensationsproduktes in Benzol und Versetzen mit bimolaren Mengen Piperidin darzustellen versucht; dies gelang jedoch nicht, da beim langsamen Einengen der vom Chlorhydrat befreiten Lösung des Piperidinproduktes nur ein gelber Lack erhalten werden konnte. Auch durch Verdunsten des Benzols im

Vakuum über Paraffin wurde keine Krystallisation beobachtet. Ebenso schlugen die Versuche fehl, aus anderen Lösungsmitteln zu analysenreinen Substanzen zu gelangen.

Löst man jedoch die Chlorverbindung in Chloroform, so scheidet sich zwar das Piperidinchlorhydrat nicht ab, doch durch das Versetzen des Reaktionsgemisches mit einer größeren Äthermenge gelingt die Trennung ziemlich vollständig, da ersteres in Äther unlöslich ist.

Nach den Angaben von Rusz und Kekulé¹ ist eine Reaktion des Chloroforms mit dem Piperidin nicht zu erwarten, da das *o*-Ameisenpiperidid erst durch mehrtägiges Kochen entsteht.

Das Kondensationsprodukt wurde in möglichst wenig Chloroform gelöst und mit der zweifach molaren Menge Piperidin versetzt. Die Reaktion verläuft unter beträchtlicher Wärmeentwicklung in kurzer Zeit. Gleichzeitig tritt intensive Rotfärbung auf, die bald in Goldgelb übergeht. Die klare Lösung wurde noch eine Viertelstunde gekocht und dann mit ungefähr der zehnfachen Menge trockenen Äthers versetzt. Nach $\frac{1}{2}$ stündigem Stehen wurde das fast quantitativ ausgefallene Piperidinchlorhydrat abfiltriert. Es zeigte den Schmelzpunkt 235° (Schmelzpunkt des reinen Piperidinchlorhydrats 237°). Durch langsames Verdunsten des Äther-Chloroformgemisches trat eine reichliche Krystallisation von sechseckigen, etwas in die Länge gezogenen glänzenden Blättchen ein. Die weitere Reinigung wurde aus denselben Lösungsmitteln vorgenommen. Nach dreimaligem Umkrystallisieren blieb der Schmelzpunkt bei 171° konstant. Schwefelsäure färbt die Substanz rot, die Lösung goldgelb. Auf Zusatz von Salpetersäure wird die Farbe lichter, durch vorsichtiges Erhitzen dagegen olivbraun. 10prozentige Schwefelsäure in Eisessig und Zinntetrachlorid geben keinerlei Farbenreaktionen. Perchlorsäure wird goldgelb gefärbt, beim Erwärmen geht die Farbe über Grün und Olivgrün in Rotbraun über. Auch Eisenchlorid gibt eine ganz charakteristische Reaktion. Auf Zusatz von Eisenchlorid zur alkoholischen Lösung des Piperidids wird

¹ Berl. Ber., 20, 3247 (1887).

diese rotgelb, um sofort über Lila und Violett in Dunkelblau überzugehen.

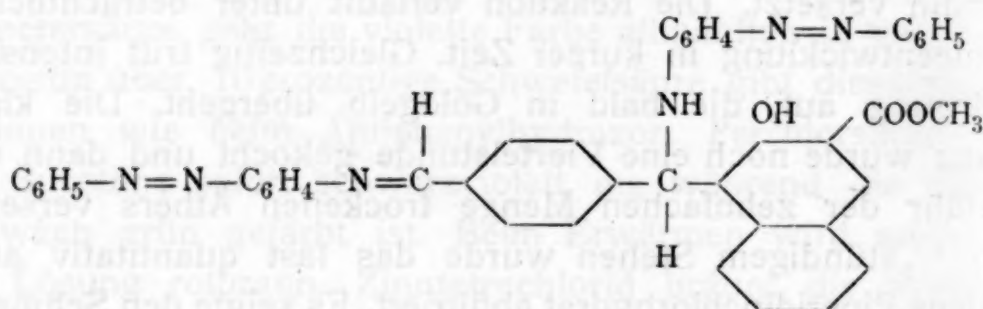
I. 0·1009 g Substanz gaben 0·2738 g CO₂ und 0·0577 g H₂O.

II. 0·2561 g Substanz gaben 7·21 cm³ Stickstoff bei 19° und 748 mm Druck.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$C_{25}H_{25}O_4N$
C	74·01	—	74·41
H	6·40	—	6·25
N	—	3·24	3·48

1-(Azobenzolamino-*p*-azobenzol-*p*-azomethin-benzyl)-Oxy-naphtoesäuremethylester-3.



Molare Mengen der Chlorverbindung wurden in Benzol gelöst, mit der bimolaren Menge von Aminoazobenzol versetzt und eine halbe Stunde am Rückflußkühler gekocht. Die dunkelrote Flüssigkeit wurde heiß vom abgeschiedenen Chlorhydrat abfiltriert und ergab nach mehrtägigem Stehen eine intensiv rote Krystallisation kleiner Nadeln, die an der Luft bald eine dunkelbraune Farbe annehmen. Am besten gelingt noch ihre Reinigung durch Umkrystallisieren aus Aceton und Wasser. Obwohl dies viermal geschah, konnte dennoch keine analysenreine Substanz erhalten werden. Der Schmelzpunkt liegt bei 142°.

Deshalb wurde der Versuch mit 1 Mol des Chlorkondensationsproduktes und 3 Molen Aminoazobenzol wiederholt. Nach einstündigem Kochen war die Reaktion beendet. Aus der vom abgeschiedenen Chlorhydrat befreiten roten Benzollösung fiel alsbald eine rote Krystallisation aus, die abgesaugt

wurde. Auch hier kam zur weiteren Reinigung Aceton allein in Betracht, da aus sämtlichen anderen Lösungsmitteln nur ein schwarzbraunes Öl erhalten werden konnte. Nach zweimaligem Umkrystallisieren war die Substanz analysenrein und schmolz bei 219° . Es sind orangefarbige, zu Büscheln vereinigte lange Nadeln.

Das Chlorhydrat des Aminoazobenzolderivates ist violett-rot gefärbt und bildet sich leicht durch Behandeln der Base mit Salzsäuredämpfen.

Die bei 219° schmelzende Substanz wurde analysiert.

I. 0.1357 g Substanz gaben 0.3772 g CO_2 und 0.0628 g H_2O .

II. 0.1821 g Substanz gaben 18.7 cm^3 Stickstoff bei 19° und 744 mm Druck.

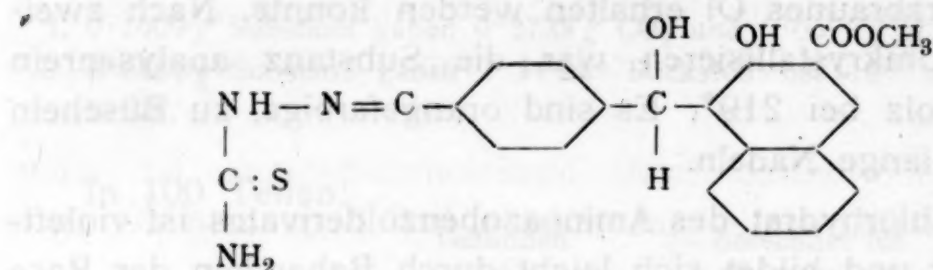
In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für
	I.	II.	$\text{C}_{44}\text{H}_{34}\text{O}_3\text{N}_6$
C	75.81	—	76.04
H	5.18	—	4.94
N	—	11.75	12.11

Hieraus ergibt sich, daß sowohl das Halogen als die Aldehydgruppe mit dem Amin reagiert hat.

Konzentrierte Schwefelsäure gibt sofort die intensive Kirschrotfärbung, mit Spuren von Salpetersäure versetzt, wird die Farbe lichter, gleichzeitig tritt ein grüner Unterton ein. Beim Erwärmen wird die Lösung gelb, 10% Schwefelsäure in Eisessig ruft ein leuchtendes Rot hervor, das leicht violett fluoreszierend, beim Erwärmen in Dunkelzinnoberrot übergeht. Perchlorsäure erzeugt eine tiefrotgelbe Farbe; beim Erwärmen wird sie olivgrün und schließlich rotbraun. Zinn-tetrachlorid färbt die Substanz tief orangerot und die Lösung schwach rot. Beim Erwärmen wird die Lösung schwach fluoreszierend, die Substanz dagegen rotbraun. Mit Eisenchlorid wird die Flüssigkeit rotgelb und beim Erwärmen etwas dunkler.

1-(Hydroxy-*p*-aldehydthiosemicarbazon-benzyl)-oxy-naphtoesäuremethylester-3.



Die Darstellung des Thiosemicarbazons wurde nach den Angaben von Freund und Schander¹ durchgeführt. Das Carbinol wurde in Alkohol gelöst und mit einer konzentriert-wässrigen Lösung einer äquivalenten Menge Thiosemicarbazid versetzt. Nach einstündigem Kochen und geringem Einengen fiel in reichlicher Menge ein gelber Krystallbrei aus. Die Substanz schmilzt bei 210°. Die Ausbeute beträgt 85% der Theorie. Das Thiosemicarbazon erwies sich als analysenrein. Es sind gelbe, lange, dünne mikroskopische Nadeln, die in den meisten organischen Lösungsmitteln schwer löslich sind.

Dieses Derivat färbt wie die meisten anderen konzentrierte Schwefelsäure kirschrot, bei vorsichtigem Zusatz einer Lösung von wenig Salpetersäure in Schwefelsäure geht die kirschrote Farbe über Violett und Blau in Grün über, das nach einigem Stehen in ein mistfarbenes Braun umschlägt. Eisessig-Schwefelsäure ergibt keine nennenswert gefärbten Tonungen. Perchlorsäure gibt die bekannte Kirschrotfärbung, die auch hier beim Erwärmen über Olivgrün in Rotbraun umschlägt. Zinntetrachlorid färbt die Substanz taubengrau, während die Lösung ungefärbt bleibt. Beim Erwärmen geht die Farbe der Substanz in Graubraun über. Eisenchlorid gibt die Grünfärbung, die allmählich dunkler wird.

- I. 0·1346 g Substanz gaben 0·3049 g CO₂ und 0·0587 g H₂O.
- II. 0·1749 g Substanz gaben 15·9 cm³ Stickstoff bei 21° und 747 mm.
- III. 0·2315 g Substanz gaben 0·1275 g BaSO₄.
- IV. 0·2181 g Substanz gaben 0·1286 g AgJ.

¹ Berl. Ber., 35, 2602 (1902).

In 100 Teilen:

	Gefunden				Berechnet für $C_{21}H_{19}O_4N_3S$
	I.	II.	III.	IV.	
C	61.41	—	—	—	61.57
H	4.85	—	—	—	4.68
N	—	10.40	—	—	10.27
S	—	—	7.57	—	7.84
OCH ₃	—	—	—	7.79	7.58

Silbersalz. Dieses Salz wird durch Fällen der alkoholischen Thiosemicarbazonlösung mit alkoholischer Silbernitratlösung dargestellt. Es fällt in Gestalt weißer, amorpher Flocken aus, die sich beim Absaugen zu einer gelatinösen Masse verdichten. Im trockenen Zustand ist es gelblich, geht aber bald in ein dunkelbraunes Pulver über. Es ist ziemlich lichtempfindlich¹ und besitzt keinen Schmelzpunkt, sondern verkohlt allmählich bei Temperaturen über 150°.

0.1972 g Substanz gaben 0.0421 g Ag.

In 100 Teilen:

	Gefunden		Berechnet für $C_{21}H_{19}O_4N_3SAg$
Ag	21.35		20.86

Zum Schlusse obliegt mir die angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. Guido Goldschmiedt, für das lebenswürdige Entgegenkommen bei der Durchführung dieser Arbeit auch an dieser Stelle zu danken.

¹ Salkowsky, Berl. Ber., 26, 2497, und Neuberg und Neimann, Berl. Ber., 35, 2050 (1902).

Über die Radioaktivität von Mineralien.

I. Pyromorphite

(Vorläufige Mitteilung¹)

von

M. Bamberger und G. Weissenberger.

Aus dem Laboratorium für anorganische Chemie an der k. k. Technischen Hochschule in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 9. Juli 1914.)

Im Jahre 1905 berichtete Danne² über ein neues radioaktives Mineral, einen Pyromorphit von Issy-l'Évêque. Die einzelnen Handstücke zeigten eine sehr verschiedene Aktivität; der Radiumgehalt überstieg in einzelnen Fällen den der Pechblende, gewöhnlich aber waren die Proben bedeutend ärmer. Danne konnte in dem Mineral kein Uran nachweisen und nahm daher an, daß das Radium nach vollendeter Bildung des Pyromorphites durch aktive, Radiumsalz führende Wässer hinzugekommen war. Eine Stütze dieser Hypothese glaubte er darin zu sehen, daß solche Wässer in dem betreffenden Gebiet mehrfach aufgefunden werden konnten.

Die beträchtlichen Schwankungen des Radiumgehaltes, die zum Teil große Aktivität und das Fehlen von Uran ließen die nähere Untersuchung des Minerals wünschenswert erscheinen. Die Anregung dazu verdanken wir Herrn Prof. H. Mache.

¹ Wiewohl die Untersuchung noch nicht abgeschlossen ist, sehen wir uns doch veranlaßt, das bisher vorliegende Beobachtungsmaterial zu veröffentlichen, da wir durch äußere Umstände genötigt sind, die Arbeit auf einige Zeit zu unterbrechen.

² C. r. d. l'Acad. des sciences, 140 (1905), 241.

Die Bestimmung des Radiums und des Thoriums wurde nach dem von H. Mache¹ angewendeten Verfahren vorgenommen, wozu die Substanz in Lösung gebracht werden mußte.

Der Aufschluß des Pyromorphits erfolgte zunächst durch Lösen des feingepulverten Minerals in Salpetersäure. Es zeigte sich aber, daß die Werte, welche man durch Messung von den so hergestellten Lösungen erhielt, nicht in allen Fällen mit den auf Grund der beiläufigen Prüfung der Strahlung des Mineralpulvers zu erwartenden Resultaten übereinstimmten. Die Ursache der Abweichungen vermutete man darin, daß sich aus eventuell von dem unterliegenden sulfidischen Erz den Bruchstücken anhaftenden Spuren von Schwefelverbindungen unter der Einwirkung der Salpetersäure Schwefelsäure gebildet haben könnte, die zur Ausfällung des Radiums Anlaß gab. Die Auflösungsmethode wurde demgemäß dahin geändert, daß man den Pyromorphit zunächst wie oben mit Salpetersäure behandelte, die kochende Flüssigkeit mit einigen Kubikzentimetern Bariumchlorid versetzte und mehrere Tropfen verdünnte Schwefelsäure hinzufügte. Den Niederschlag trennte man nach dem Absitzen von der darüberstehenden Lösung, wusch ihn auf dem Filter und schloß ihn durch Schmelzen mit Kaliumcarbonat im Nickeltiegel auf. Die Schwefelsäure wurde sorgfältig durch Auslaugen mit Wasser, Kochen mit Natriumcarbonatlösung, Waschen und Wiederholen dieses Vorganges entfernt; den Rückstand löste man in Salzsäure, dampfte zur Trockene, nahm mit salzsaurem Wasser auf und filtrierte. Um eine Ausscheidung von Bleichlorid beim Abkühlen der Lösungen zu vermeiden, war es notwendig, mit großen Flüssigkeitsmengen zu arbeiten. Die Werte, welche nach diesem Verfahren gewonnen wurden, waren tatsächlich in einigen Fällen höher als die aus den salpetersauren Lösungen und entsprachen vollkommen den nach den Strahlungsmessungen erhaltenen Angaben. Wir haben uns daher im weiteren der Barytmethode bedient.

Die Resultate der Messungen sind in der folgenden Tabelle wiedergegeben:

¹ H. Mache und M. Bamberger, Sitzungsber. d. Kais. Akad. d. Wissensch., Wien, mathem.-naturw. Klasse; Bd. 123, Abt. II a, Februar 1914.

Nr.	Fundort	Gramm Radium	Gramm Thorium	Bemerkungen
		pro Gramm Mineral		
1	Johanngeorgenstadt (Sachsen)	$1 \cdot 30 \cdot 10^{-9}$	$8 \cdot 46 \cdot 10^{-5}$	dunkelgrüne Krystalle
2	Johanngeorgenstadt (Sachsen)	$7 \cdot 34 \cdot 10^{-10}$	$9 \cdot 88 \cdot 10^{-5}$	dunkelgrüne Krystalle
3	unbekannter Fundort	$4 \cdot 90 \cdot 10^{-11}$	$1 \cdot 17 \cdot 10^{-4}$	grüne, knollige Bildungen
4	unbekannter Fundort	$3 \cdot 08 \cdot 10^{-11}$	$8 \cdot 20 \cdot 10^{-5}$	grüne Zapfen
5	Johanngeorgenstadt (Sachsen)	$9 \cdot 66 \cdot 10^{-12}$	$8 \cdot 33 \cdot 10^{-5}$	kleine grüne Krystalle
6	Isof (Breisgau)	$4 \cdot 65 \cdot 10^{-12}$	$5 \cdot 36 \cdot 10^{-5}$	dunkelbraune Krystalle mit grünen Partien
7	Ems (Hessen-Nassau)	$8 \cdot 44 \cdot 10^{-13}$	$4 \cdot 78 \cdot 10^{-5}$	braune Krystalle
8	Ems (Hessen-Nassau)	$7 \cdot 41 \cdot 10^{-13}$	$4 \cdot 63 \cdot 10^{-5}$	braune Krystalle
9	Ems (Hessen-Nassau)	$6 \cdot 31 \cdot 10^{-13}$	$3 \cdot 11 \cdot 10^{-5}$	hellbraune Krystalle
10	Ems (Hessen-Nassau)	$3 \cdot 04 \cdot 10^{-13}$	$1 \cdot 32 \cdot 10^{-5}$	hellbraune Krystalle

Die vorstehenden Zahlen lassen bereits einige Schlüsse zu. Zunächst ergibt sich, daß der Radiumgehalt der Pyromorphite großen Schwankungen unterworfen ist, wogegen die Thoriummenge in weit engeren Grenzen wechselt und niemals höhere Beträge erreicht. Auch innerhalb eines Gebietes scheinen Verschiedenheiten vorzukommen, wie der Vergleich der Pyromorphite von Johanngeorgenstadt zeigt. Andererseits weisen die Stufen von Ems eine ziemliche Konstanz auf; doch könnte es sich im letzteren Fall zufällig um Fundstücke von einander nahegelegenen Örtlichkeiten handeln. Fast durchwegs lagen gut ausgebildete Krystalle zur Untersuchung vor. Nach der Annahme Danne's müßte das Radium in sie durch Infiltration mit Radiumsalz führenden Wässern gelangt sein; diese Hypothese erscheint aber aus mehrfachen Gründen unwahrscheinlich. Der Pyromorphit stellt eine Bildung aus wässerigen Lösungen dar, die im eisernen Hut, am Ausgehenden von

Bleierzlagerstätten vorkommt, wo bleisalzhaltige Wässer oder Bleierze mit solchen Lösungen zusammentreffen, die Phosphorsäure und Chloride führen. Das Blei entstammt den darunterliegenden sulfidischen Erzen, die Phosphorsäure kommt zu-
meist aus dem Apatit, aus welchem kohlensäurehaltige Wässer $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ aufnehmen,¹ mitunter kann sie, wie das Chlor, der Humusdecke ober Tag entnommen sein.² Wo sich die beiden Lösungen vereinigen, d. i. in unmittelbarer Nähe des Grundwasserspiegels, scheidet sich der Pyromorphit ab. Es wäre nun unverständlich, daß das Mineral, das sich aus wässerigen Lösungen gebildet hat, durch andere Wässer eine Zufuhr von Radium erhält, ohne von diesen angegriffen und verändert zu werden. Die geprüften Stufen zeigten jedoch durchaus unverwitterte und unveränderte Krystalle. Weiters müßte in den Krystallen aus den Wässern, welche nur eine verschwindend kleine Menge an Radiumsalz enthalten, eine beträchtliche Konzentration des Radiumsalzes stattfinden; eine Sorption radioaktiver Substanzen ist aber bis jetzt nur an Kolloiden, nicht aber an Krystalloiden nachgewiesen. Zudem müßte die Sorptionskraft der krystallisierten Substanz sehr groß sein, weil eine Anreicherung bis zu bedeutenden Werten vorkommt. Die homogene Infiltration eines so dichten Minerals wie des Pyromorphits ist nur schwer denkbar; vielmehr sollte, wenn man Danne's Annahme gelten läßt, eine Konzentration des Radiums in den äußeren Partien des Krystalls stattfinden, da hier das mit dem Wasser zugeführte Radiumsalz zur Adsorption gelangt. Wir haben diese Folgerung experimentell geprüft, indem wir völlig homogene, unverletzte und abgewogene Krystalle aus einer Stufe von Johanngeorgenstadt mit Salpetersäure behandelten, bis sie zum Teil gelöst waren. Der Rest wurde gut gewaschen, getrocknet, gewogen und nachher vollends gelöst. Die beiden Lösungen, welche bekannte Gewichtsmengen des gleichen Krystalls enthielten, jedoch einerseits aus den Oberflächenpartien, andererseits aus den inneren Teilen stammten, bereiteten wir

¹ Vgl. Beck, Erzlagerstätten, II, 325.

² Roth, Chemische Geologie, I, 246.

in der oben angegebenen Weise für die Messung vor. Diese ergab:

Lösung	Gramm Radium	Gramm Thorium
	pro Gramm Substanz	
1	$7.28 \cdot 10^{-10}$	$9.89 \cdot 10^{-5}$
2	$7.36 \cdot 10^{-10}$	$9.72 \cdot 10^{-5}$

Es ist somit eine verschiedene Konzentration in den einzelnen Teilen des Krystalls innerhalb der Versuchsfehlergrenzen nicht nachzuweisen; die radioaktiven Elemente sind vollkommen gleichartig verteilt.

Die Vorstellung Danne's dürfte demnach nicht haltbar sein. Man muß vielmehr annehmen, daß die Radioelemente gleich bei der Bildung des Minerals in diesem abgelagert worden sind. Als Quelle derselben kommen sowohl die Bleierze als auch der Apatit oder radioaktive Gesteine der Nachbarschaft in Betracht. Bei der Abscheidung findet eine weitere Konzentration statt, da das Radium und das Mesothorium zum größten Teil mit den ersten Niederschlägen oder Krystallisationen aus einer Lösung zu Boden fallen. Da sich dieser Vorgang kontinuierlich vollzieht, baut sich der Krystall, solange die Wässer nicht wechseln, vollkommen homogen auf. Im anderen Falle werden wir verschiedene Schichten am Krystall wahrnehmen können.¹

Untersuchungen, die wir an Gesteinen und Quellsedimenten angestellt haben,² zeigen, daß die Bergwässer aus dem Gestein, in welchem Radium und Mesothorium zweifellos im Gleichgewicht mit Uran und Thorium stehen, fast ausschließlich die beiden ersten Elemente lösen. Das Fehlen von Uran würde sich demnach aus der Entstehungsgeschichte des Pyromorphits leicht erklären; jedenfalls ist zu erwarten, daß das Verhältnis von Radium zu Uran sehr zugunsten

¹ Wir werden in einer späteren Arbeit noch auf diese Erscheinungen zurückkommen.

² Vgl. die demnächst erscheinende Abhandlung im Zentralbl. f. Min.: »Zur Kenntnis der Quellsedimente«.

des ersteren Elementes geändert ist und das gleiche gilt für das Mesothorium gegenüber dem Thorium. Der Pyromorphit ist nun eine junge Bildung, die im Oscillationsbereich des Grundwasserspiegels gewöhnlich auftritt. Das Radium, welches bei seiner Entstehung hineingelangt ist, wird infolge seiner Halbwertszeit von rund 2000 Jahren noch nicht bemerkenswert abgeklungen sein, wohl aber das Mesothorium mit einer Periode von 5.5 Jahren. Wie ein Blick auf die Tabelle lehrt, stehen die Ergebnisse der Messungen mit diesen Erwägungen völlig im Einklang. Das Mesothorium ist zum größten Teil schon abgeklungen und die vorhandenen Mengen stammen offenbar fast vollständig aus dem wenigen in Lösung gegangenen Thorium her. Die Unterschiede zwischen den einzelnen Pyromorphiten im Thoriumwert sind demnach gering, wiewohl der Radiumgehalt stark wechselt, weil das Wasser nur sehr wenig von den Thoriumverbindungen aufzunehmen imstande ist.

Von besonderem Interesse scheint eine Beobachtung zu sein, die sich aus der letzten Spalte der Tabelle ableiten läßt. Wie daraus zu ersehen ist, zeigen alle Stufen, die grüne Farbe haben, hohen Radiumgehalt, die braunen jedoch durchwegs einen geringen. Dies scheint darauf hinzudeuten, daß die Färbung des Pyromorphits in einem Zusammenhang mit seiner Radioaktivität steht.

Die Fortsetzung der Untersuchungen soll lehren, ob es sich hier um eine Erscheinung von allgemeiner Gültigkeit handelt.

Chlorierungen zyklischer Ketone mit Antimonpentachlorid

von

Alfred Eckert und Karl Steiner.

Aus dem chemischen Laboratorium der k. k. Deutschen Universität in Prag.

(Vorgelegt in der Sitzung am 15. Oktober 1914.)

Um die Einführung von Chlor in schwer chlorierbare Substanzen zu erleichtern, hat man sich schon oft des Antimonpentachlorids als Chlorüberträger bedient. Daß dasselbe selbst eines der energischsten Chlorierungsmittel ist, hat man ebenfalls schon des öfteren beobachtet. So erhielten Meyer und Müller¹ durch Chlorieren von Äthylidenchlorid mit Antimonpentachlorid Trichloräthan, Beilstein² gelang die Darstellung von Dichlorbenzoesäure aus *p*-Chlorbenzoesäure, Barral³ kam vom Phenol zum Hexachlorphenol. Wichtiger als diese Beobachtungen sind für die zu beschreibenden Versuche die Arbeiten von Diehl⁴ über Chlorierung von Anthrazen und Anthrachinon, von Zetter⁵ über die Chlorierung von Phenanthren und von Merz und Weith,⁶ die eine große Anzahl von Substanzen durch Behandeln mit Antimonpentachlorid in ihre Perchlorderivate überführen konnten. Die Bedingungen, unter denen die Reaktion ausgeführt wurde, waren aber nicht immer am günstigsten gewählt. Manche

¹ Journ. f. prakt. Chem. (2), 46, 170 (1892).

² Annalen, 179, 284 (1875).

³ Berl. Ber., 28, R. 64 (1895).

⁴ Berl. Ber., 11, 180 (1878).

⁵ Berl. Ber., 11, 167 (1878).

⁶ Berl. Ber., 16, 2870 (1883).

Forscher¹ führten durch allzu energische Anwendung dieses Mittels eine Zerstörung der angewendeten Substanzen herbei und erhielten als Endprodukte der Chlorierung nur Tetrachlorkohlenstoff, Hexachloräthan und Hexachlorbenzol.

Wir haben unter etwas veränderten Reaktionsbedingungen, nämlich mit einem großen Überschuß von Antimonpentachlorid² bei nicht zu hoher Temperatur gearbeitet und sind zu wesentlich anderen Resultaten gekommen.

In der vorliegenden Arbeit wollen wir zunächst über die interessanten Beobachtungen berichten, die wir bei der Chlorierung zyklischer Ketone mit Antimonpentachlorid gemacht haben. Wir konnten feststellen, daß die Reaktion in den von uns untersuchten Fällen in zweierlei Weise erfolgte, indem wir nämlich entweder Perchlorprodukte der verwendeten Ketone oder aber perchlorierte Ketonsäuren erhielten.

Es ist wohl anzunehmen, daß zunächst stets Perchlorierung der angewendeten Verbindung eintritt, die entstandene Verbindung gegen weitere Einwirkung des Chlorierungsmittels aber verschieden beständig ist und dann eine teilweise Spaltung unter Bildung hochchlorierter Säuren erfährt.

Ein besonders lehrreiches Beispiel für den erwähnten Reaktionsverlauf bietet das Anthrachinon. Diehl³ erhielt aus Anthrachinon und Antimonpentachlorid je nach den Reaktionsbedingungen Di-, Tri-, Tetra- oder Pentachloranthrachinon. Bei noch energischerer Einwirkung wurde »das Molekül vollständig gespalten, wobei Perchlorbenzol, Perchlormethan und Kohlendioxyd entstehen.«

Wir konnten dagegen als Reaktionsprodukte vorwiegend zwei Substanzen isolieren: Heptachloranthrachinon und Perchlorbenzoylbenzoesäure neben Tetrachlorphtalsäure und Hexachlorbenzol.

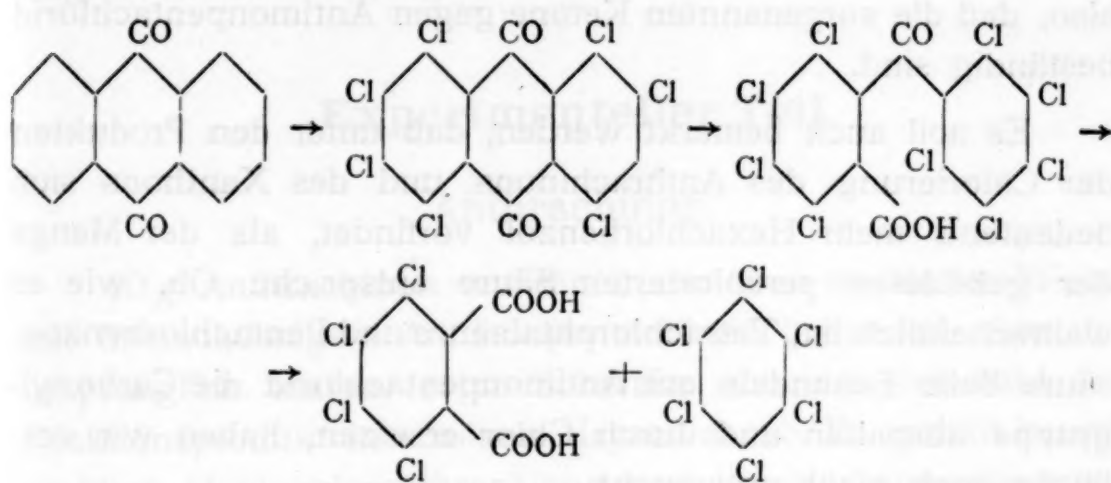
Da uns der Nachweis gelang, daß Heptachloranthrachinon bei weiterer Behandlung mit Antimonpentachlorid in Perchlor-

¹ Merz und Weith, l. c.; Hartmann, Berl. Ber., 24, 1025 (1891).

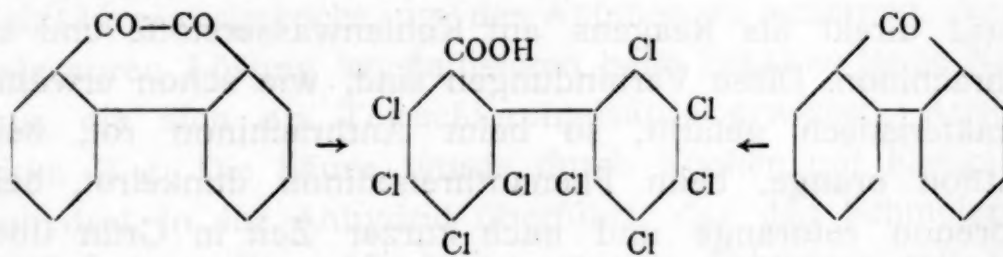
² Unter Zusatz von etwas Jod, siehe Beilstein und Kuhlberg, Annalen, 156, 306 (1870); Gnehm und Bänziger, Annalen, 296, 63 (1897).

³ L. c.

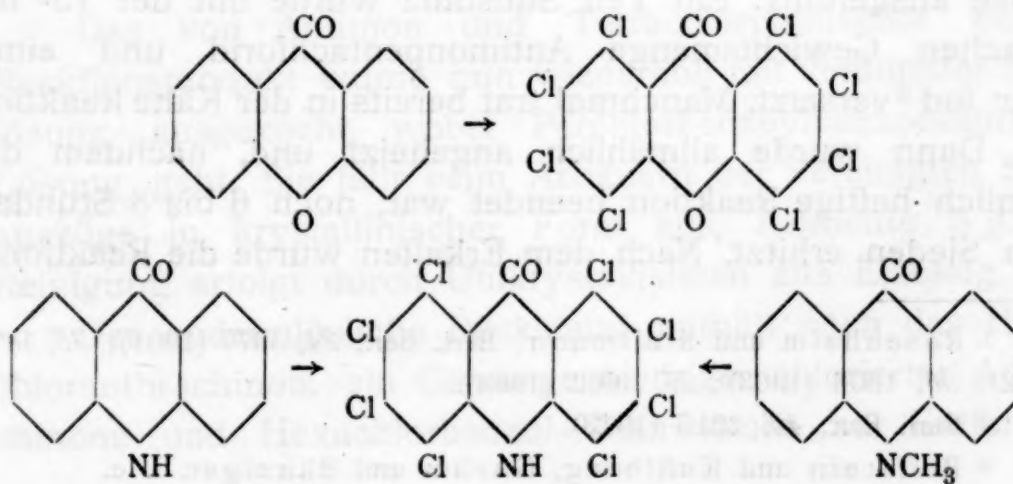
benzoylbenzoesäure übergeht, diese aber bei fortgesetzter Einwirkung des Chlorierungsmittels in Tetrachlorphtalsäure und Hexachlorbenzol gespalten wird, so ergibt sich der folgende systematische Abbau des Anthrachinons:



Phenanthrenchinon und Fluorenon sind weniger widerstandsfähig gegen Antimonpentachlorid. Wir konnten keine Perchlorderivate derselben isolieren, sondern erhielten vorwiegend Perchlorphenylbenzoesäure neben geringen Mengen Perchlordiphenyl.



Xanthon, Acridon und Methylacridon liefern vorwiegend ihre Perchlorderivate, ersteres Octochlorxanthon, die beiden letzteren Octochloracridon.



Wir haben unter den Reaktionsprodukten des Xanthon auch eine geringe Menge einer Säure isolieren können, von der wir mit großer Wahrscheinlichkeit zeigen konnten, daß sie mit Pentachlorbenzoesäure identisch ist. Es ergibt sich also, daß die vorgenannten Ketone gegen Antimonpentachlorid beständig sind.

Es soll auch bemerkt werden, daß unter den Produkten der Chlorierung des Anthrachinons und des Xanthon sich bedeutend mehr Hexachlorbenzol vorfindet, als der Menge der gebildeten perchlorierten Säure entspricht. Ob, wie es wahrscheinlich ist, Tetrachlorphthalsäure und Pentachlorbenzoesäure beim Behandeln mit Antimonpentachlorid die Carboxylgruppe abspalten und durch Chlor ersetzen, haben wir vorläufig noch nicht untersucht.

Bei der Behandlung der genannten zyklischen Ketone mit Antimonpentachlorid konnten wir stets die Bildung charakteristisch gefärbter Doppelverbindungen derselben mit Antimonpentachlorid beobachten, die übrigens in der Literatur schon beschrieben sind.¹ Hilpert² empfiehlt das Antimonpentachlorid direkt als Reagens auf Kohlenwasserstoffe und auf Anthrachinon. Diese Verbindungen sind, wie schon erwähnt, charakteristisch gefärbt, so beim Anthrachinon rot, beim Xanthon orange, beim Phenanthrenchinon dunkelrot, beim Fluorenon rotorange und nach kurzer Zeit in Grün übergehend. Bei stärkerem Erhitzen zerfallen sie unter stürmischer Chlorwasserstoffentwicklung.

Die Chlorierungsversuche wurden gewöhnlich in folgender Weise ausgeführt: Ein Teil Substanz wurde mit der 15- bis 20fachen Gewichtsmenge Antimonpentachlorid und einer Spur Jod³ versetzt. Manchmal trat bereits in der Kälte Reaktion ein. Dann wurde allmählich angeheizt und, nachdem die ziemlich heftige Reaktion beendet war, noch 6 bis 8 Stunden zum Sieden erhitzt. Nach dem Erkalten wurde die Reaktions-

¹ Rosenheim und Stellmann, Berl. Ber., 34, 3377 (1901); 35, 1115 (1902); 36, 1833 (1903); 37, 3662 (1904).

² Berl. Ber., 46, 2215 (1913).

³ Beilstein und Kuhlberg, Gnehm und Bänziger, l. c.

masse zur Entfernung des Antimons wiederholt mit Salzsäure ausgekocht und mit Wasser gewaschen.

Die Ausbeuten an chloriertem Rohprodukt sind sehr gut. Wir erhielten mindestens die doppelte Gewichtsmenge des angewendeten Ausgangsmaterials.

Experimenteller Teil.

Anthrachinon.

10 g Anthrachinon wurden in der oben erwähnten Weise mit überschüssigem Antimonpentachlorid behandelt. Aus der ursprünglich klaren, roten Schmelze scheidet sich bald das Reaktionsprodukt in schönen Krystallen ab. Es enthält hauptsächlich Heptachloranthrachinon und Perchlorbenzoylbenzoesäure, daneben noch ziemlich viel Hexachlorbenzol, in geringerer Menge noch niedriger chlorierte Anthrachinone und Tetrachlorphtalsäure.

Die Aufarbeitung erfolgt am besten in der folgenden Weise: Zunächst wird die ganze Schmelze wiederholt mit Salzsäure ausgekocht, um das Antimon zu entfernen. Aus der salzsauren Lösung krystallisieren beim Erkalten lange Nadeln aus, die sich als Tetrachlorphtalsäure erwiesen, Ausbeute zirka 3 g. Die Säure wurde durch Kochen mit Essigsäureanhydrid in ihr Anhydrid überführt, das den Schmelzpunkt 250° zeigte. Eine Mischung unseres Anhydrids mit Tetrachlorphtalsäureanhydrid schmolz auch bei 250° und auch die anderen Eigenschaften, wie Krystallform und Löslichkeit, stimmten vollständig überein.

Das von Antimon und Tetrachlorphtalsäure befreite Reaktionsprodukt wurde nun wiederholt mit verdünnter Soda-lösung ausgekocht, wobei Perchlorbenzoylbenzoesäure in Lösung geht. Sie fällt beim Ansäuern der vereinigten Soda-auszüge in krystallinischer Form aus, Ausbeute 5 g. Die Reinigung erfolgt durch Umkrystallisieren aus Eisessig.

Der sodaunlösliche Rückstand enthält noch das Heptachloranthrachinon, ein Gemenge niedriger chlorierter Anthrachinone und Hexachlorbenzol. Man kocht zur Entfernung

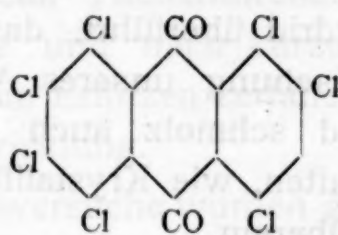
des letzteren wiederholt mit Äther oder Benzol aus und reinigt es am besten durch Destillation. Die Identifizierung erfolgte durch Schmelzpunkt und Mischungsschmelzpunkt. Ausbeute zirka 5 g.

Der von Hexachlorbenzol befreite Rückstand wurde mit Eisessig ausgekocht, wobei niedriger chlorierte Anthrachinone in Lösung gehen, mit deren Trennung wir uns nicht weiter beschäftigt haben, während das Heptachloranthrachinon in Form schöner, gelbgrüner Nadeln zurückbleibt. Ausbeute an letzterem zirka 6 g.

Wir möchten erwähnen, daß Änderungen der angeführten Reaktionsbedingungen ziemliche Schwankungen in den Mengenverhältnissen der angeführten Substanzen herbeiführen können. Es erklärt sich dies aus der Tatsache, daß sowohl Heptachloranthrachinon als auch Perchlorbenzoylbenzoesäure durch Antimonpentachlorid angegriffen werden.

Will man bloß auf Gewinnung von Heptachloranthrachinon hinarbeiten, so empfiehlt es sich, das ganze ursprüngliche Reaktionsprodukt nach Entfernung des Antimons wiederholt mit Eisessig auszukochen, wobei alle chlorierten Produkte mit Ausnahme des Heptachloranthrachinons in Lösung gehen und ersteres in reiner Form zurückbleibt.

Heptachloranthrachinon.



Das nach der erwähnten Vorschrift gewonnene Heptachloranthrachinon wird zur Analyse zweimal aus Chlorbenzol umkrystallisiert. Gelbgrüne Nadeln vom Schmelzpunkt 380°.

4.458 mg: 0.11 mg H₂O und 6.11 mg CO₂.

4.321 mg: 9.683 mg AgCl.

C₁₄H₂O₂Cl₇: Ber. C 37.40%, H 0.22%, Cl 55.26%; gef. C 37.39%, H 0.27%, Cl 55.43%.

Es ist sehr schwer löslich in niedrig siedenden Lösungsmitteln, leichter in Chlor- und Nitrobenzol. In konzentrierter

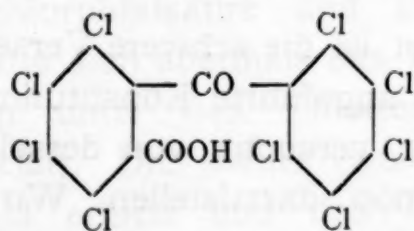
Schwefelsäure ist es äußerst schwer löslich. Beim Kochen mit Hydrosulfit oder mit Zink und Lauge gibt es, wenn es sehr fein verteilt ist, eine rote Küpe.

Die oben angegebene Konstitution des Heptachloranthrachinons haben wir vorläufig noch nicht bewiesen, doch sprechen für die Richtigkeit unserer Annahme einige Umstände. So erhielt z. B. Diehl¹ bei gelinderer Chlorierung des Anthrachinons mit Antimonpentachlorid ein Tetrachloranthrachinon, das nach seinen Eigenschaften mit dem durch direktes Chlorieren von Anthrachinon in Schwefelsäure² erhaltenen 1,4,5,8-Tetrachloranthrachinon identisch ist. Wir sind wohl zu der Annahme berechtigt, daß sich auch bei unserer Arbeitsweise zuerst dieses Chloranthrachinon bildet, das dann weiter chloriert wird.

Die oben erwähnten, wechselnden Ausbeuten ließen vermuten, daß die entstandenen Substanzen noch mit Antimonpentachlorid weiter reagieren unter Bildung der beiden Endprodukte, Tetrachlorphtalsäure und Hexachlorbenzol.

Wir haben darum in gewöhnlicher Weise Heptachloranthrachinon mit Antimonpentachlorid behandelt. Bei der Aufarbeitung, die in der oben beschriebenen Weise vorgenommen wurde, zeigte sich, daß in dem Reaktionsprodukt Perchlorbenzoylbenzoesäure, Tetrachlorphtalsäure und Hexachlorbenzol enthalten waren. Doch konnte nach achtstündigem Kochen noch die Hälfte des angewendeten Heptachloranthrachinons unverändert zurückgewonnen werden.

Perchlorbenzoylbenzoesäure.



Dieselbe wurde durch Umkrystallisieren aus Eisessig gereinigt. Man erhält sie sehr schön in diamantglänzenden,

¹ Berl. Ber., 11, 180 (1878).

² Nach D. R. P. 228.901.

sechseckigen Tafeln, wenn man eine Lösung in Eisessig längere Zeit offen stehen läßt.

I. 5·157 mg: 0·23 mg H₂O, 6·03 mg CO₂.

II. 4·126 mg: 0·10 mg H₂O, 4·78 mg CO₂.

III. 4·205 mg: 10·120 mg AgCl.

C₁₄H₃O₃Cl₉: Ber. C 31·41%, H 0·19%, Cl 59·52%; gef. I. C 31·89%, H 0·45%, II. C 31·60%, H 0·27%, III. Cl 59·53%.

Die Säure ist nahezu unlöslich in Wasser, leicht in Alkohol, Benzol und Eisessig. Sie schmilzt bei 266° unter Zersetzung.

Zur weiteren Charakterisierung der Säure haben wir noch den Methylester dargestellt. Man bereitet zunächst durch gelindes Erwärmen mit Thionylchlorid das Chlorid, welches nach dem Abdunsten des ersteren in krystallinischer Form erhalten wird. Nach dem Umkrystallisieren aus Benzol schmilzt es bei 180°.

Das Chlorid ist sehr beständig. Mit kaltem Wasser oder Alkohol reagiert es gar nicht.

Zur Überführung in den Methylester mußte es mit einem großen Überschuß von Methylalkohol einige Stunden gekocht werden, ehe es vollständig in Lösung ging. Nach dem Abdestillieren des Alkohols krystallisiert der sehr schwer lösliche Ester aus und wird durch einmaliges Umkrystallisieren aus Methylalkohol rein erhalten. Schmelzpunkt 213°.

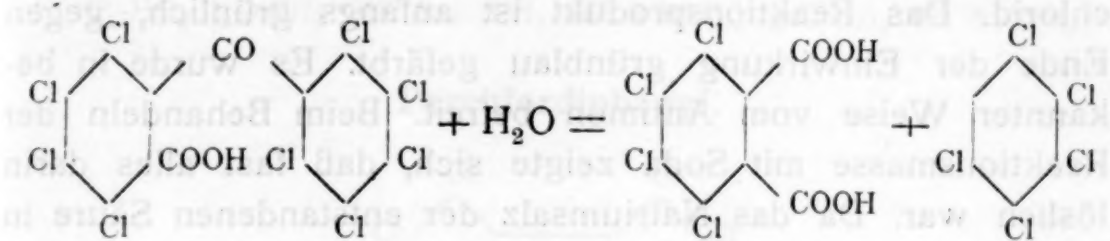
0·2068 g: 0·0888 g AgJ.

C₁₅H₃O₃Cl₉: Ber. OCH₃ 5·64%; gef. OCH₃ 5·67%.

Bemerkenswert ist die schwere Verseifbarkeit des Esters.

Um die oben angeführte Konstitution der Säure zu beweisen, haben wir versucht, von derselben ausgehend, das Octochloranthrachinon darzustellen. Wir haben zu diesem Zweck das Säurechlorid, mit der berechneten Menge Kupferpulver gemischt, längere Zeit auf 180° erhitzt; doch gelang es uns nicht, aus dem Reaktionsprodukt das Octochloranthrachinon zu isolieren. Die Einwirkung war wahrscheinlich in anderer Weise erfolgt.

Doch konnten wir auf eine andere Weise die Konstitution der Säure beweisen. Es gelang uns nämlich, die Perchlorbenzoylbenzoesäure durch Erhitzen mit konzentrierter Schwefelsäure glatt in ihre Komponenten, Tetrachlorphtalsäure und Pentachlorbenzol zu spalten.



1 g Säure wird mit 10 cm^3 konzentrierter Schwefelsäure eine halbe Stunde auf 200 bis 250° erhitzt. Das in der Säure schwer lösliche Pentachlorbenzol scheidet sich alsbald als obenauf schwimmende Ölschicht ab und erstarrt beim Erkalten. Die ganze Reaktionsmasse wird in Wasser gegossen und mit Wasserdampf destilliert, wobei das Pentachlorbenzol übergeht. Es wird mit Äther aufgenommen und nach dem Abdampfen desselben aus Alkohol umkrystallisiert. Lange Nadeln, die übereinstimmend mit den Literaturangaben bei 85° schmelzen. Es dürfte dieser Weg zur Darstellung des reinen Pentachlorbenzols, frei von allen anderen Chlorierungsprodukten, am besten geeignet sein.

Aus dem Destillationsrückstand ließ sich ohne Schwierigkeit Tetrachlorphtalsäure isolieren, die durch Schmelzpunkt und Mischungsschmelzpunkt identifiziert werden konnte.

Es ist uns auch gelungen nachzuweisen, daß die Perchlorbenzoylbenzoesäure bei Behandlung mit Antimonpentachlorid in Tetrachlorphtalsäure und Hexachlorbenzol gespalten wird, woraus sich abermals das Vorhandensein dieser beiden Substanzen unter den Chlorierungsprodukten des Anthrachinons erklärt. Die Säure wurde 8 Stunden mit Antimonpentachlorid erhitzt und das Reaktionsprodukt in bekannter Weise aufgearbeitet. Es enthielt noch unveränderte Säure und die beiden erwähnten Spaltungsprodukte, die leicht durch ihren Schmelzpunkt und Mischungsschmelzpunkt identifiziert werden konnten.

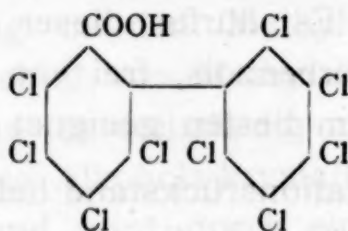
Fluorenon.

Dieses Keton liefert, wie schon eingangs erwähnt, bei der Behandlung mit Antimonpentachlorid fast ausschließlich Perchlorphenylbenzoesäure, neben wenig Perchlordiphenyl.

Fluorenon reagiert überaus heftig mit Antimonpentachlorid. Das Reaktionsprodukt ist anfangs grünlich, gegen Ende der Einwirkung grünblau gefärbt. Es wurde in bekannter Weise vom Antimon befreit. Beim Behandeln der Reaktionsmasse mit Soda zeigte sich, daß fast alles darin löslich war. Da das Natriumsalz der entstandenen Säure in Wasser sehr schwer löslich ist, muß das Auskochen mehrmals mit großen Mengen Sodalösung vorgenommen werden. Es scheidet sich beim Erkalten in glitzernden, nadelförmigen Krystallen ab. Durch Behandeln mit Salzsäure gewinnt man daraus die freie Säure, die aus Eisessig umkrystallisiert wird.

Der in Soda unlösliche Anteil, Perchlordiphenyl, wird mit Äther behandelt, wodurch Verunreinigungen entfernt werden und aus Benzol umkrystallisiert.

Pentachlor-*o*-phenyltetrachlorbenzoesäure.



Die Säure wird am besten so gereinigt, daß man sie in Eisessig löst und die siedend heiße Lösung mit Wasser bis zur beginnenden Trübung versetzt. Der beim Erkalten ausfallende Niederschlag enthält hauptsächlich nur die Verunreinigungen, während die reine Säure in Lösung bleibt und bei weiterem Fällen mit Wasser in wesentlich reinerer Form erhalten wird. Diese Operation wird noch einmal wiederholt. Ganz rein erhält man die Säure durch Sublimation im Vakuum. Blättchen, die bei 264° schmelzen.

6.544 mg: 0.19 mg H₂O, 7.39 mg CO₂.

3.966 mg: 10.081 mg AgCl.

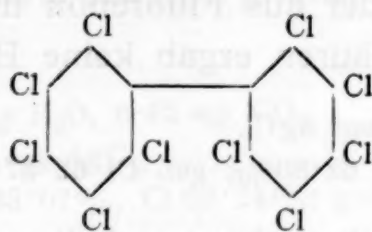
C₁₃HO₂Cl₉: Ber. C 30.70%, H 0.20%, Cl 62.80%; gef. C 30.75%, H 0.32%, Cl 62.88%.

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Benzol und Eisessig, sehr schwer in konzentrierter Schwefelsäure. Aus Methylalkohol krystallisiert sie mit einem Molekül Krystallalkohol.

0.3464 g: 0.1426 g AgJ.

$C_{13}HO_2Cl_9 + CH_3.OH$: Ber. $CH_3.OH$ 5.92%; gef. $CH_3.OH$ 5.61%.

Perchlordiphenyl.



Die Substanz wurde durch Sublimation im Vakuum und durch Umkrystallisieren gereinigt, undeutliche Krystalle, die bei 340° schmelzen. Die Substanz erwies sich im übrigen identisch mit dem Perchlordiphenyl von Merz und Weith.¹

4.106 mg: 11.791 mg AgCl.

$C_{12}Cl_{10}$: Ber. Cl 71.09%; gef. Cl 71.00%.

In den Mutterlaugen des Perchlordiphenyls war noch eine geringe Menge einer bei 200° schmelzenden Substanz enthalten, offenbar verunreinigtes Hexachlorbenzol.

Phenanthrenchinon.

Als wir dasselbe in der gewohnten Weise mit Antimonpentachlorid behandelten, erhielten wir ein unentwirrbares Gemenge von Substanzen, zum Teil Säuren, zum Teil alkal unlösliche Produkte. Wir haben daher in diesem Falle ein etwas modifiziertes Verfahren angewendet.

Wir haben zunächst ein Teil Phenanthrenchinon mit 15 Teilen Antimonpentachlorid und einer Spur Jod in der gewöhnlichen Weise behandelt. Nach dreistündigem Erhitzen war die ursprünglich gebildete Doppelverbindung verschwunden und hatte sich eine blaugrüne Schmelze gebildet. Nun

¹ Berl. Ber., 16, 2870 (1883).

wurden noch 10 Teile Antimonpentachlorid zugesetzt und abermals 5 Stunden erhitzt. Nach der üblichen Entfernung des Antimons erwies sich fast das ganze Reaktionsprodukt als alkalilöslich; die Menge des alkaliunlöslichen Rückstandes war gering.

Die Untersuchung der Säure zeigte, daß dieselbe identisch war mit der aus Fluorenon erhaltenen Perchlorphenylbenzoesäure. Sie schmilzt nach der Sublimation im Vakuum bei 264° , ein Gemisch der aus Fluorenon und aus Phenanthrenchinon erhaltenen Säuren ergab keine Depression.

4.967 mg: 12.562 mg AgCl.

$C_{13}HO_2Cl_9$: Ber. Cl 62.80%; gef. Cl 62.57%.

Die aus Phenanthrenchinon erhaltene Säure ist bedeutend reiner als die aus Fluorenon erhaltene.

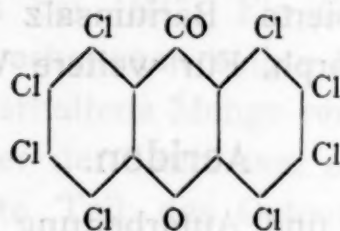
Die erwähnte, alkaliunlösliche Substanz krystallisiert sehr schön aus Benzol-Alkohol, doch scheint ein Gemenge vorzuliegen, da uns die Analysen keine befriedigenden Werte ergaben.

Xanthon.

Wie schon eingangs erwähnt, verhält sich das Xanthon anders als die bisher behandelten Ketone. Die Chlorierung und Aufarbeitung des Rohproduktes geschah in der üblichen Weise.

Beim Auskochen mit verdünnter Sodalösung ging nur sehr wenig in Lösung. Beim Ansäuern wurden gelbbraune Flocken erhalten. Die aus verdünnter Essigsäure und aus Benzol umkrystallisierte Substanz ergab bei der Analyse auf Pentachlorbenzoesäure stimmende Werte.

Der alkaliunlösliche Rückstand wurde mit Äther extrahiert. Nach dem Abdestillieren des Lösungsmittels wurde destilliert und aus Eisessig umkrystallisiert. Lange Nadeln vom Schmelzpunkt 224° , die mit Hexachlorbenzol keine Depression gaben. Es lag also Hexachlorbenzol vor. Die verbleibende Hauptmenge des Reaktionsproduktes wurde aus Chlorbenzol umkrystallisiert und erwies sich als Octochlorxanthon.

Octochlorxanthon.

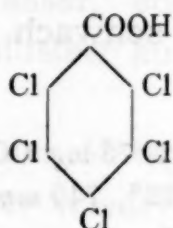
Zur Analyse wurde die Substanz zweimal aus Chlorbenzol umkrystallisiert, schöne, gelblich gefärbte Nadeln, die bei 324° schmelzen.

5.565 mg: 0.02 mg H_2O , 6.82 mg CO_2 .

4.828 mg: 11.731 mg AgCl.

$\text{C}_{13}\text{O}_2\text{Cl}_8$: Ber. C 33.07%, Cl 60.14%; gef. C 33.42%, Cl 60.11%.

Das Perchlorxanthon ist schwer löslich in niedrig siedenden Lösungsmitteln, leicht in Chlor- und Nitrobenzol. Im Vakuum ist es unzersetzt sublimierbar.

Pentachlorbenzoesäure.

Durch Umkrystallisieren aus Benzol oder aus verdünnter Essigsäure erhält man Nadeln vom Schmelzpunkt 194° . Besser erfolgt die Reinigung durch Sublimation im Vakuum; allerdings zersetzt sich dabei die Säure etwas, da sie dann nicht mehr vollständig in Soda löslich ist. Der Schmelzpunkt steigt auf 199° .

3.026 mg: 0.13 mg H_2O , 3.24 mg CO_2 .

4.698 mg: 11.386 mg AgCl.

$\text{C}_7\text{HO}_2\text{Cl}_5$: Ber. C 28.54%, H 0.34%, Cl 60.25%; gef. C 29.27%, H 0.49%, Cl 59.96%.

Die Analysenwerte und der Schmelzpunkt deuten auf die Pentachlorbenzoesäure von Claus und Bücher.¹ Allerdings

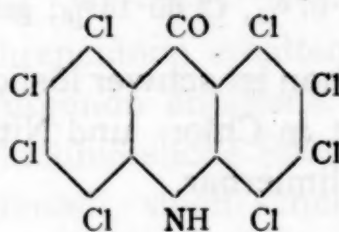
¹ Berl. Ber., 20, 1627 (1887).

gelang es uns nicht, das von diesen beiden Autoren beschriebene krystallisierte Bariumsalz darzustellen; unser Bariumsalz war amorph. Für weitere Versuche fehlte es an Material.

Acridon.

Die Chlorierung und Aufarbeitung des Rohproduktes erfolgte in der üblichen Weise. Beim Behandeln mit Soda geht nichts in Lösung. Durch Extraktion mit Äther kann man geringe Mengen roter Schmierer entfernen. Der krystallinische Rückstand erwies sich als Octochloracridon.

Octochloracridon.



Die Reinigung erfolgte durch Umkrystallisieren aus Chlorbenzol, Sublimation im Vakuum bei 200° und abermaliges Umkrystallisieren. Lange, schwach gelbgrün gefärbte Nadeln, die bei 340° schmelzen.

4.720 mg: 0.12 mg H_2O , 5.75 mg CO_2 .

6.552 mg: 0.192 cm^3 N (22° , 740 mm).

3.573 mg: 8.763 mg AgCl.

$\text{C}_{13}\text{HONCl}_8$: Ber. C 33.13%, H 0.21%, N 2.98%, Cl 60.27%;
gef. C 33.23%, H 0.28%, N 3.37%, Cl 60.69%.

Das Octochloracridon löst sich sehr schwer in niedrig siedenden Lösungsmitteln und in konzentrierter Schwefelsäure, leicht in Chlor- und Nitrobenzol. In Chlorbenzol löst es sich mit rotvioletter Farbe, die Lösung fluoresziert braunrot. Besonders schön ist auch die Fluoreszenz der schwefelsauren Lösung; beim Erwärmen erhält man eine grüne Lösung mit prachtvoll gelbgrüner Fluoreszenz.

Da wir unter den Chlorierungsprodukten des Acridons keine Säure aufgefunden haben, so versuchten wir durch abermalige Behandlung des Octochloracridons mit Antimonpentachlorid eine Spaltung zu erzielen. Beim Auskochen des Rohproduktes dieser zweiten Chlorierung mit Soda löste sich

nur eine geringe Menge. Die abgeschiedene Säure war stickstofffrei und schmolz bei 183°. Ein Gemisch dieser Säure mit der aus Xanthon erhaltenen zeigte keine Depression des Schmelzpunktes. Die erhaltene Menge reichte für weitere Versuche nicht aus. Außer der Säure war noch Hexachlorbenzol entstanden. Der größte Teil des Octochloracridons war unverändert geblieben.

Methylacridon.

Wir hofften, daß wir unter den Einwirkungsprodukten von Antimonpentachlorid auf diese Substanz größere Mengen der oben erwähnten Säure erhalten würden.

Die Darstellung des Methylacridons haben wir etwas modifiziert. 2 g Acridon werden mit 6 g Kaliumhydroxyd, etwas Wasser und Alkohol bis zur Bildung von Acridonkalium erwärmt. Das feingepulverte Acridonkalium wurde mit einem Überschuß an Dimethylsulfat am Wasserbad bis zum Beginn der Reaktion erwärmt. Diese ist nach kurzer Zeit beendet. Man gießt in Wasser, entfernt das Dimethylsulfat mit Ammoniak und krystallisiert aus Alkohol um. Schmelzpunkt 203°.

Bei der Behandlung des Methylacridons mit Antimonpentachlorid erhält man aber wieder nur eine geringe Menge der erwähnten stickstofffreien Säure, die nach der Sublimation bei 188° schmilzt und mit der aus Xanthon erhaltenen Säure keine Schmelzpunktsdepression gibt. Die Hauptmenge des Methylacridons geht in Octochloracridon über. Diese wird nach dem Auskochen mit Äther aus Chlorbenzol umkrystallisiert.

4.767 mg: 0.09 mg H₂O, 5.65 mg CO₂.

C₁₃HONCl₈: Ber. C 33.13%, H 0.21%; gef. C 32.32%, H 0.21%.

Wir haben auch die Einwirkung des Antimonpentachlorids auf andere Ketone zu untersuchen begonnen und bitten darum die geehrten Fachgenossen, uns dieses Gebiet noch für einige Zeit zu reservieren.

... eine geringe Menge. Die abgeschiedene Säure war sehr
... und schmolz bei 183°. Ein Gemisch dieser Säure
... aus Xanthon erhalten zeigte keine Depression des
... Die erhaltene Menge reichte für weitere Ver-
... nicht aus. Außer der Säure war noch Hexachlorbenzol
... Der größte Teil des Octachlorbenzols war in-
... gelassen.

Methylaceton

Wir hoffen, daß wir unter den Einwirkungsergebnissen
... Acetonepentachlorid auf diese Substanz größere Mengen
... erhalten werden.

Die Darstellung des Methylacetons haben wir etwas
... Aceton werden mit 6% Kaliumhydroxyd,
... Wasser und Alkohol bis zur Bildung von Aceton-
... Das feingepulverte Acetonkalium wurde mit
... an Dimethylacetat im Wasserbad bis zum
... Die Reaktion erwärmt. Diese ist nach kurzer Zeit
... in Wasser, enthält das Dimethylacetat
... und kristallisiert aus Alkohol um. Schmelz-

bei 200°.

Bei der Behandlung des Methylacetons mit Antimon-
... erhält man aber wieder nur eine geringe Menge
... Säure, die nach der Sublimation
... mit der aus Xanthon erhaltenen Säure
... Die Hauptmenge des
... geht in Octachlorbenzol über. Diese wird
... mit Äther aus Chlorbenzol um-
... in Lösung. Das Octachlorbenzol wird durch
... mit Äther entfernt.

Wir haben auch die Einwirkung des Acetonepentachlorids
... auf andere Ketone zu untersuchen begonnen und
... die erhaltenen Ergebnisse sind diesem Bericht
... für einige Zeit zu reservieren. Grundsätzlich gilt
... die Einwirkung von Acetonepentachlorid auf
... und die erhaltenen Ergebnisse werden in einem
... Bericht veröffentlicht werden.

Über die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf *o*- und *p*-Kresotinsäuremethylester

von

H. Berlitzer.

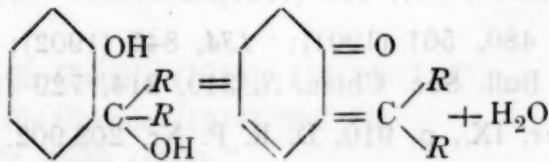
Aus dem II. chemischen Universitätslaboratorium in Wien.

(Vorgelegt in der Sitzung am 29. Oktober 1914.)

Die Einwirkung von Organomagnesiumverbindungen auf die Ester aromatischer Oxy Säuren wurde schon wiederholt untersucht¹ und es ergab sich, daß die hierbei zunächst entstehenden tertiären Alkohole sehr leicht Wasser abspalten können, und zwar in der Weise, daß

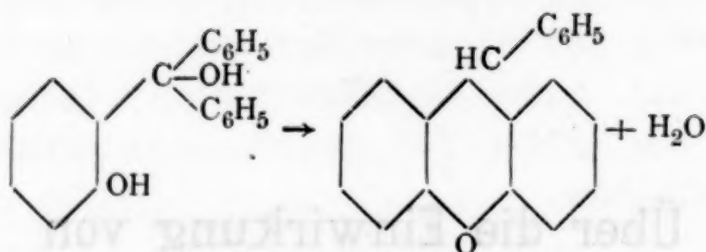
- a) zwei Moleküle unter Bildung eines Äthers zusammen-treten,
- b) ein alkoholisches Hydroxyl mit dem am benachbarten C gebundenen H unter Olefinbildung austritt,
- c) an dieser Reaktion sich zwei oder mehrere Alkohol-moleküle beteiligen.

Ferner besteht für den Fall der Anwendung einer *o*-Oxy-säure die Möglichkeit einer Wasserabspaltung unter Bildung von *o*-Chinonen:

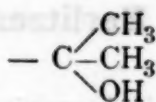


¹ Grignard, C. r., 138, 152 (1904); Bull. Soc. Chim., 31, 751 (1904).

endlich wenn R gleich C_6H_5 ist, unter Bildung von Xanthenen:¹



Tiffeneau gemeinsam mit Béhal und Guillaumin² hatten ihre Versuche speziell mit CH_3MgJ angestellt und hierbei gefunden, daß die Gruppe



unter Wasserabspaltung so leicht in α -Methylvinyl (Pseudo-

allyl) $—C(CH_3)=CH_2$ übergeht, daß die entstehenden tertiären Alkohole oft gar nicht isoliert werden können, was jedoch durch das von Heering und Baum³ entdeckte Verfahren, das auch in dieser Arbeit befolgt wurde, vermieden wird. Die leichte Bildung von Olefinen bei der Herstellung tertiärer Alkohole mit Hilfe von Organomagnesiumverbindungen wurde auch durch die Arbeiten von Masson,⁴ ferner von Hell und seinen Mitarbeitern H. Stockmayer, F. Wiegandt und A. Hofmann⁵ erwiesen, wobei auf den Einfluß der im Kerne vorhandenen Gruppe $—OCH_3$ hingewiesen wird. Möglicherweise ist auch die leichte und in guter Ausbeute erfolgende Entstehung von Olefinen bei den Derivaten der *o*- und *p*-Kresotinsäure auf einen lockernden Einfluß der Gruppen OH und CH_3 zurückzuführen.

¹ Baeyer, Annalen, 354, 168 (1907).

² C. r., 132, 480, 561 (1901); 134, 845 (1902); 139, 139 (1904); 141, 596 (1905). — Bull. Soc. Chim., 3, 310, 314, 729 (1908); 7, 330, 332.

³ Friedländer, IX., p. 910. D. R. P. Nr. 208.902.

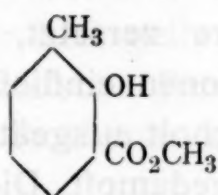
⁴ C. r., 132, 485 (1901).

⁵ Berl. Ber., 37, 225, 453, 1429, 4188 (1904).

Auch im hiesigen Laboratorium waren bereits von P. Lammer¹ Versuche an den 2-3-Oxynaphtoesäuremethylester angestellt und hierbei die tertiären Alkohole und aus diesen Olefine erhalten worden. Dagegen hatte F. Preissecker² bei den analogen Derivaten der 1-2-Oxynaphtoesäure neben Olefinen einige Chinone gewonnen. Im Anschlusse an die beiden letztgenannten Arbeiten wurde in dieser die Einwirkung der Organomagnesiumverbindungen auf *o*- und *p*-Kresotinsäuremethylester und die Art und Weise den Wasserabspaltung untersucht.

Experimenteller Teil.

o-Kresotinsäuremethylester.



Diese zuerst von Pinner³ beschriebene Verbindung wurde nicht nach dem von ihm angegebenen Verfahren durch Einleiten von HCl in das Gemisch von Säure und Alkohol, sondern bequemer auf die schon von Hübner⁴ und Guillaumin⁵ benützte Weise dargestellt, nämlich durch Veresterung der Säure mit Hilfe von konzentriertem H₂SO₄ in der Siedehitze. Das erkaltete Reaktionsgemisch wurde mit Soda neutralisiert und das abgeschiedene Öl im Scheidetrichter nach mehrstündigem Stehen abgelassen. Das Ausschütteln der wässerigen Phase mit Äther erwies sich als nicht lohnend. Der Ester wurde nach dem Trocknen fraktioniert destilliert. Er bildet eine farblose, angenehm riechende Flüssigkeit vom Siedepunkte 235°. Ausbeute an reinem Produkt 85% der Theorie.

¹ Monatshefte für Chemie (1914), 171 bis 188.

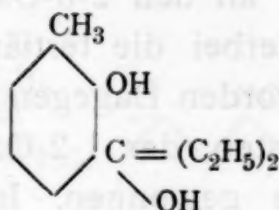
² Monatshefte für Chemie (1914), Bd. 35.

³ Berl. Ber., 23, 2939 (1890).

⁴ Monatshefte für Chemie, 15, 727 (1894).

⁵ Bull. Soc. Chim. (1910), 1., 374.

3-Methyl-2-Oxy-1-diäthylmethanolbenzol.

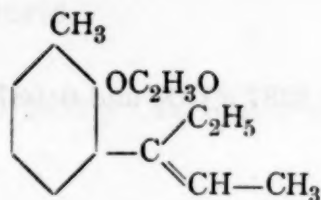


3 Mole Bromäthyl und 3 Mole Magnesiumspäne wurden unter Eiskühlung in ätherischer Lösung zur Reaktion gebracht und zirka eine Stunde auf dem Wasserbade erwärmt. Dann wurde unter Eiskühlung 1 Mol *o*-Kresotinsäuremethylester in Äther gelöst hinzugefügt. Jeder einfallende Tropfen rief eine lebhafte Reaktion hervor. Das Reaktionsprodukt wurde noch vier bis fünf Stunden auf dem Wasserbade erwärmt, über Nacht stehen gelassen und dann mit verdünnter Essigsäure zersetzt, indem diese unter Eiskühlung in kleinen Portionen einfließen gelassen wurde. Die Flüssigkeit wurde wiederholt ausgeäthert und der Äther ohne vorheriges Trocknen abgedampft. Die hinterbleibende wachsartige Masse wurde nun in verdünnter Kalilauge durch Erwärmen gelöst, wobei unzersetzter Ester verseift wurde. Aus der alkalischen Lösung wurde der Körper durch Einleiten von Kohlensäure gefällt und aus dem Filtrat durch Fällung mit verdünnter Salzsäure Kresotinsäure in geringer Menge zurückerhalten. Die Substanz wurde aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert und bildet flache, langgestreckte Blättchen. Diese und die im folgenden erwähnten festen Substanzen sind, mit Ausnahme der speziell angeführten Fälle, in den üblichen organischen Lösungsmitteln leicht löslich. Ausbeute an reinem Produkt 72 % der Theorie.

0·1077 g Substanz gaben 0·2933 g CO₂ und 0·0918 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₂ H ₁₈ O ₂
C	74·27	74·23
H	9·53	9·3

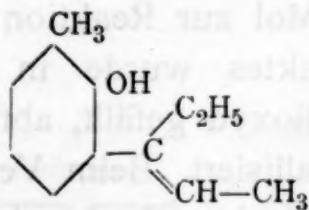
3-Methyl-2-acetoxy-1 (1-äthylpropen-1-)benzol.

Der oben beschriebene tertiäre Alkohol wurde in Essigsäureanhydrid gelöst, die $1\frac{1}{2}$ fache Gewichtsmenge entwässertes Natriumacetat hinzugefügt und über freier Flamme zehn Stunden in mäßigem Sieden erhalten. Das Endprodukt wurde in Wasser gegossen, mit Soda neutralisiert und ausgeäthert. Die über Chlorcalcium getrocknete Lösung wurde im Vakuum fraktioniert. Der Hauptanteil ging konstant bei 124 bis 127° (11 mm) über. Die Verbindung ist eine ölige, farblose, eigenartig riechende Flüssigkeit, die sich nach einigem Stehen an der Luft gelb färbt. Sie entfärbt sofort Bromlösung und alkoholische Permanganatlösung unter Abscheidung von MnO_2 . Ausbeute an reinem Produkt 75% der Theorie.

0·1007 g Substanz gaben 0·2851 g CO_2 und 0·0759 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{18}\text{O}_2$
C	77·21	77·06
H	8·43	8·26

3-Methyl-2-oxy-1- (1-äthylpropen-1-) benzol.

Der zuletzt beschriebene Körper wurde durch dreistündiges Erhitzen mit der fünffachen Menge zirka 25prozentiger alkoholischer Kalilauge verseift. Das ölige Phenol wurde durch Kohlensäure abgeschieden, ausgeäthert und nach dem

Trocknen im Vakuum destilliert. Siedepunkt 108 bis 112° (13 mm).

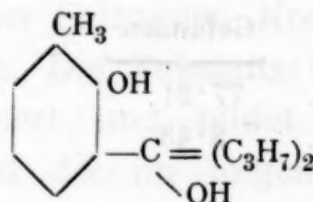
0·1098 g Substanz gaben 0·3287 g CO₂ und 0·0877 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₂ H ₁₆ O
C	81·64	81·82
H	8·94	9·09

Brom in Schwefelkohlenstofflösung hinzuge tropft wurde ohne Bromwasserstoffentwicklung addiert, beim Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs im Vakuum entströmten der Lösung jedoch Wolken von Bromwasserstoff, so daß wohl ein ähnlicher Fall der Bromierung stattgefunden hat, wie ihn C. Hell und H. Stockmayer¹ sowie Elbs und Bauer² in analogen Fällen wahrgenommen haben. Die nach dem Abdunsten des Schwefelkohlenstoffs hinterbleibende braune klebrige Masse konnte nicht zum Krystallisieren gebracht werden und verkohlte bei der Vakuumdestillation.

3-Methyl-2-oxy-1-dipropylmethanolbenzol.



Propylbromid, Magnesiumspäne und Ester wurden im Verhältnis von 3:1 Mol zur Reaktion gebracht. Der Rückstand des Ätherextraktes wurde in verdünnter Kalilauge gelöst, durch Kohlendioxyd gefällt, abfiltriert, getrocknet und aus Benzol umkrystallisiert. Beim Verdunsten der Benzollösung scheidet sich ein Öl ab, das beim Einimpfen in langen, breiten, strahlenförmig angeordneten Prismen vom

¹ Berl. Ber., 37, 225 (1904).

² J. pr. Ch., 34, 344.

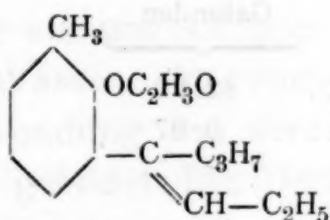
Schmelzpunkte 157° erstarrt. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt 80 % der Theorie.

0.1040 g Substanz gaben 0.2877 g CO_2 und 0.0918 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{14}\text{H}_{22}\text{O}_2$
C.....	75.45	75.64
H.....	9.87	10.00

3-Methyl-2-acetoxy-1-(1-propylbuten-1-) benzol.



Behandelt man den obigen tertiären Alkohol in der früher angegebenen Weise mit Natriumacetat und Essigsäureanhydrid, so erhält man das ungesättigte Acetat vom Siedepunkte 138 bis 142° (11 mm) in Gestalt eines farblosen, angenehm riechenden Öles, das mit alkalischer Permanganat- und Bromlösung Reaktionen auf doppelte Bindung gibt. Ausbeute an reinem Produkt 75 % der Theorie.

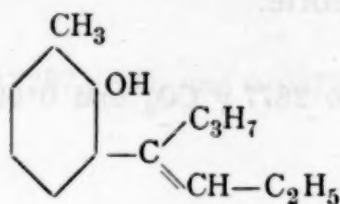
0.1087 g Substanz gaben 0.3107 g CO_2 und 0.0885 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{16}\text{H}_{22}\text{O}_2$
C.....	77.95	78.05
H.....	9.11	8.94

Durch Verseifung des Acetats mit alkoholischer Kalilauge erhält man das

3-Methyl-2-oxy-1-(1-propylbuten-1-) benzol



welches bei 124 bis 127° (11 mm) siedet, in einer Ausbeute von 83 % der Theorie an reinem Produkt.

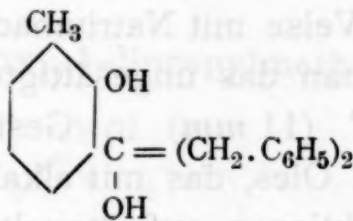
Auch in dieser farblosen öligen Verbindung läßt sich die Doppelbindung durch die bekannten Reaktionen nachweisen.

0.1225 g Substanz gaben 0.3696 g CO₂ und 0.1092 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₂₀ O
C	82.29	82.35
H	9.97	9.80

3-Methyl-2-oxy-1-dibenzylmethanolbenzol.



Zur Grignard'schen Mischung aus 3 Molen Benzylchlorid und 3 Molen Magnesiumspäne wurde 1 Mol Ester zutropfen gelassen, wobei sich allmählich eine weiße Masse ausschied. Das Reaktionsgemisch wurde hierauf in der früher erwähnten Weise weiterbehandelt. Da der Rückstand der ätherischen Lösung in Kalilauge ziemlich schwer löslich war und durch Verharzung Verluste entstehen, hat sich folgendes Verfahren als besser geeignet erwiesen: Man vertreibt aus dem Rückstand das Dibenzyl und etwa vorhandenen unzersetzten Ester durch Wasserdampfdestillation und krystallisiert den im Kolben verbleibenden Rückstand aus Amylalkohol oder Ligroin um. Ausbeute an Rohprodukt 33 % der Theorie.

Die Verbindung ist schwer löslich in hochsiedendem Petroläther und bildet dünne, langgestreckte Prismen vom Schmelzpunkte 121 bis 122°.

0.1022 g Substanz gaben 0.3113 g CO₂ und 0.0659 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₂ H ₂₂ O ₂
C	83.07	83.02
H	7.21	6.92

v. d. Heide¹ macht darauf aufmerksam, daß bei der Zersetzung der Grignard'schen Mischung durch verdünnte Schwefelsäure leichter ein ungesättigter Körper entsteht als bei Anwendung von Wasser. Im vorliegenden Falle wurde jedoch auch bei Anwendung von verdünnter Schwefelsäure nur der obige Körper gebildet. Die Darstellung eines Olefins gelang auf keinem der folgenden Wege: Die Verbindung wurde

- a) mit Essigsäureanhydrid und Natriumacetat sechs Stunden lang gekocht,²
- b) in Piridin gelöst und unter Kühlung Acetylchlorid zutropft,³
- c) mit Essigsäureanhydrid und einigen Tropfen konzentrierter Schwefelsäure behandelt,⁴
- d) mit 40prozentiger Schwefelsäure fünf Stunden lang gekocht.

¹ Berl. Ber., 37, 2103 (1904).

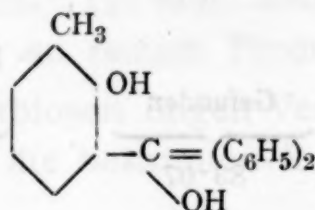
² Liebermann und Hörmann, Berl. Ber., 11, 1619 (1878); 21, 442 (1888); 24, 4130 (1891); Nietzki, Berl. Ber., 16, 468 (1883).

³ A. Deninger, Berl. Ber., 28, 1322 (1895).

⁴ Franchimont, C. r., 89, 711 (1879); Skraup, Monatshefte für Chemie, 19, 458 (1898); Friedländer, 5, 879, D. R. P. Nr. 103.581; Thiele und Winter, Annalen, 311, 341 (1900).

Doch gaben alle diese Methoden bei der Weiterbehandlung des Reaktionsproduktes nur ölige Schmierer, die weder durch Krystallisation noch durch Destillation gereinigt werden konnten.

3-Methyl-2-oxy-1-(diphenylmethanol-)benzol.



Unter Einhaltung der üblichen molaren Verhältnisse wurde in Äther gelöster *o*-Kresotinsäuremethylester unter Eiskühlung der ätherischen Lösung von $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ hinzugefügt, wobei jeder Tropfen unter heftiger Reaktion einen weißen Schaum bildete, der sich jedoch gleich im Überschuß des Äthers löste. Mit dem Reaktionsprodukt wurde genau wie beim Benzylderivat weiterverfahren. Auch hier ist es empfehlenswert, den nach dem Verdampfen des Äthers hinterbleibenden Rückstand durch Wasserdampfdestillation vom Diphenyl zu befreien. Der hinterbleibende gelbe Krystallkuchen wurde nach dem Trocknen mit Ligroin gewaschen, bis dieses nicht mehr gelb gefärbt durchtropfte. Dann krystallisiert man aus Petroläther (Siedepunkt 70 bis 80°) um. Die reine Substanz bildet anscheinend derbe, monokline Prismen, ähnlich den Feldspatkrystallen, denen aber auch zarte langgestreckte Prismen beigemengt sind, und besitzt den Schmelzpunkt 120 bis 121°. Sie wird von konzentrierter Schwefelsäure mit dunkelroter Farbe gelöst. Ausbeute an Rohprodukt 35 bis 40%.

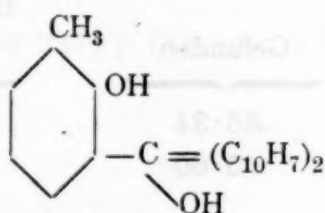
0.1085 g Substanz gaben 0.3281 g CO_2 und 0.0625 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{20}\text{H}_{18}\text{O}_2$
C	82.47	82.76
H	6.45	6.21

Klages¹ weist darauf hin, daß man aus einem tertiären Alkohol durch Anwendung eines Überschusses RMgBr schon während der Bildung Wasser abspalten kann, da dieser wasserentziehend wirkt; doch entstand in diesem Falle auch bei Anwendung von 5 Molen $\text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr}$ auf 1 Mol Ester auch nur der tertiäre Alkohol, wie durch den Mischschmelzpunkt 120° bewiesen wurde. Auch der Versuch, aus dieser Verbindung durch $1\frac{1}{2}$ stündiges Erhitzen auf 125° einen ungesättigten Körper zu erhalten, mißlang, da aus der dunkelbraunen Schmelze neben unverändertem Ausgangsmaterial nur eine zähe Schmiere erhalten wurde, die nicht weiter gereinigt werden konnte.

3-Methyl-2-oxy-1-(di- α -naphtylmethanol-)benzol.



Die Grignard'sche Mischung wurde hier mit α -Naphthylbromid ebenso angesetzt wie bei dem eingangs erwähnten Körper mit Äthylbromid. Um die Reaktion in Gang zu bringen, war es nötig, der Lösung 1 bis 2 g Jod zuzufügen und anzuwärmen. Die hierauf einsetzende kräftige Reaktion wird zweckmäßig durch Eiskühlung gemäßigt, da auf diese Art weniger Dinaphtyl und Naphtalin gebildet wird. Nach Beendigung der Reaktion wurde 1 Mol Kresotinsäuremethylester zugetropft und dann wie vorhin verfahren. Bei der Wasserdampfdestillation gingen 50 % des angewandten Naphtylbromids als reines Naphthalin über. Daher betrug die Ausbeute nur 10 % der Theorie. Die schließlich hinterbleibende klebrige braune Masse wurde wiederholt mit Schwefelkohlenstoff und Ligroin gewaschen, bis der Körper als graues, sandiges Pulver zurückblieb. Nun wurde er in heißem Chloroform gelöst und fraktioniert mit Alkohol

¹ Berl. Ber., 35, 2640 (1902).

gefällt. Man erhält auf diese Weise farblose Krystalle von nachstehender Form:



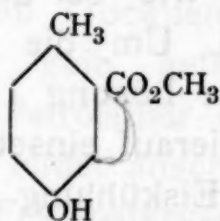
die häufig mit den Spitzen verwachsen sind und bei 214° unter Gelbfärbung schmelzen. Die Verbindung ist ziemlich leicht löslich in Chloroform, Äther und Benzol, wenig in den übrigen gebräuchlichen Lösungsmitteln. Ihre Lösung ist an der Luft ziemlich unbeständig und färbt sich nach kurzem Erwärmen braun.

0.1035 g Substanz gaben 0.3276 g CO_2 und 0.0518 g H_2O .

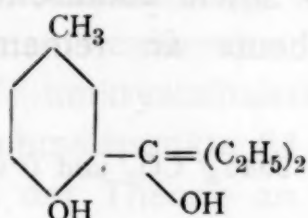
In 100 Teilen

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2$
C	86.34	86.15
H	5.60	5.64

p-Kresotinsäuremethylester.



Beim Erhitzen der in Methylalkohol gelösten Säure mit konzentrierter Schwefelsäure erhält man diese schon von Pinner und von Guillaumin (l. c.) beschriebene Verbindung. Da der entstehende Ester in Methylalkohol wenig löslich ist, scheidet er sich fast vollständig ab und kann nach dem Erkalten direkt im Scheidetrichter abgetrennt, dann getrocknet und rektifiziert werden. Die Gewinnung von Ester und unveränderter Säure aus der im Scheidetrichter verbleibenden Flüssigkeit ist nicht lohnend. Der bei 242° siedende Ester ist eine ölige, farblose, angenehm riechende Flüssigkeit. Ausbeute an reinem Ester 80% der Theorie.

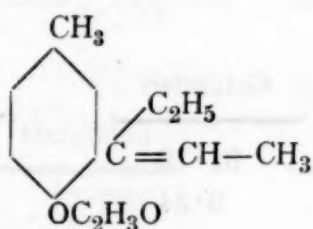
5-Methyl-2-oxy-1-diäthylmethanolbenzol.

Das aus 4 Molen $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ und 1 Mol *p*-Kresotinsäuremethylester in ätherischer Lösung gewonnene Reaktionsprodukt wurde nach dem Lösen in verdünnter Kalilauge und Fällen mit Kohlensäure aus verdünntem Alkohol umkristallisiert und schied sich hierbei in flachen, langgestreckten Blättern, häufig mit an den Enden abgerundeten Ecken ab, die bei 81 bis 82° schmelzen. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 80%.

0·1057 g Substanz gaben 0·2870 g CO_2 und 0·0902 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{12}\text{H}_{18}\text{O}_2$
C	74·05	74·23
H	9·55	9·3

5-Methyl-2-acetoxy-1-(1-äthylpropen-1-)benzol.

Dieser Körper war wie der entsprechende der *o*-Reihe erhalten worden, indem der obige tertiäre Alkohol durch fünfstündiges Kochen mit Essigsäureanhydrid und entwässertem Natriumacetat behandelt wurde. Die beim Erkalten erstarrende Masse wurde nach dem Lösen in Wasser neutralisiert, ausgeäthert und nach dem Trocknen destilliert. Siedepunkt 138 bis 139° (12 mm). Die Verbindung bildet eine

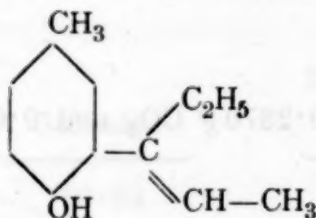
ölige, eigenartig riechende Flüssigkeit, die sich an der Luft gelb färbt und Brom- sowie alkalische Kaliumpermanganatlösung entfärbt. Ausbeute an reinem Produkt 80% der Theorie.

0.1044 g Substanz gaben 0.2940 g CO₂ und 0.0765 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₁₈ O ₂
C	76.80	77.06
H	8.20	8.26

5-Methyl-2-oxy-1-(1-äthylpropen-1-)benzol.



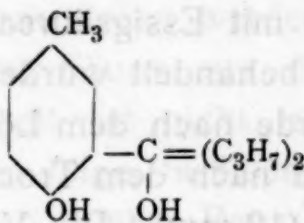
Das ebenerwähnte Acetat wurde auf dieselbe Art verseift wie das entsprechende der *o*-Reihe. Die entstandene ungesättigte Verbindung ging als farbloses, angenehm riechendes Öl bei 116 bis 119° (10 mm) über. Ausbeute an reiner Substanz 30% der Theorie.

0.1047 g Substanz gaben 0.3140 g CO₂ und 0.0874 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₂ H ₁₆ O
C	81.79	81.82
H	9.34	9.09

5-Methyl-2-oxy-1-dipropylmethanolbenzol.



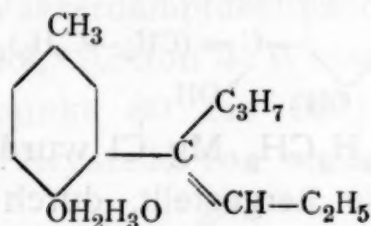
C_3H_7MgBr und Ester wurden zur Reaktion gebracht, durch Lösen in verdünnter Kalilauge und Fällen mit Kohlensäure gereinigt und aus verdünntem Alkohol oder Benzin (Siedepunkt 80 bis 90°) umkrystallisiert und so in farblosen, breiten Nadeln vom Schmelzpunkte 84 bis 85° erhalten. Die Ausbeute betrug 80% der Theorie an Rohprodukt.

0.1045 g Substanz gaben 0.2908 g CO_2 und 0.0941 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{22}O_2$
C	75.90	75.64
H	10.07	10.0

5-Methyl-2-acetoxy-1-(1-propylbuten-1)benzol.



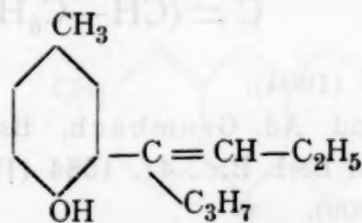
Die in üblicher Art ausgeführte Acetylierung des obigen tertiären Alkohols führte auch hier zu dem erwarteten Acetat, dessen Doppelbindung durch $KMnO_4$ - und Bromlösung nachgewiesen wurde. Es bildet eine eigenartig riechende, wasserklare, ölige Flüssigkeit vom Siedepunkte 150 bis 152° (12 mm). Die Ausbeute an reinem Produkt war 78%.

0.1020 g Substanz gaben 0.2909 g CO_2 und 0.0806 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $C_{16}H_{22}O_2$
C	77.78	78.05
H	8.84	8.94

5-Methyl-2-oxy-1-(1-propylbuten-1)benzol.



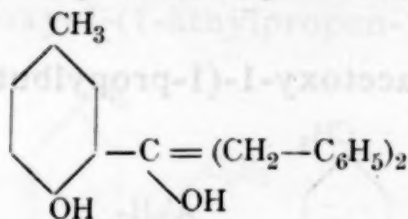
Beim Verseifen des Acetats mit alkoholischer Kalilauge entstand diese ungesättigte Verbindung in Gestalt einer farblosen Flüssigkeit vom Schmelzpunkte 136 bis 138° (11 mm). Ausbeute an reinem Produkt 80% der Theorie.

0.1055 g Substanz gaben 0.3174 g CO₂ und 0.0924 g H₂O.

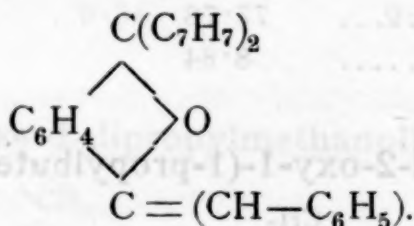
In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₁₄ H ₂₀ O
C	82.05	82.35
H	9.80	9.80

5-Methyl-2-oxy-1-dibenzylmethanolbenzol.



Aus 4 Molen C₆H₅CH₂.Mg.Cl wurde diese Verbindung in der üblichen Weise hergestellt, durch Wasserdampfdestillation vom Dibenzyl befreit, aus Alkohol umkrystallisiert und so in derben farblosen Krystallkörnern gewonnen. Schmelzpunkt 111 bis 112°. Die Tatsache, daß in diesem Falle selbst bei Anwendung eines Überschusses an Grignard-Reagens nur der tertiäre Alkohol erhalten wurde, bildet eine Stütze für die Behauptung von Klages und Heilmann,¹ daß dem C₇H₇MgCl nicht die wasserabspaltende Kraft des CH₃MgJ innewohnt, was auch durch andere Versuche² erhärtet wird. Dagegen beobachtete Yuji Shibata³ bei der Einwirkung von C₇H₇MgCl auf Phtalsäureester die direkte Bildung von



¹ Berl. Ber., 37, 448 (1904).

² H. Kaufmann und Ad. Grombach, Berl. Ber., 38, 794 (1905); J. Houben und A. Hahn, Berl. Ber., 41, 1584 (1908).

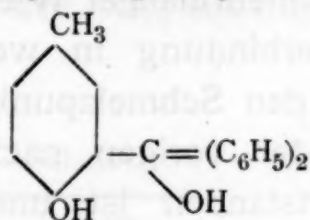
³ Soc., 95, 1449 (1909).

0·1070 g Substanz gaben 0·3258 g CO₂ und 0·0670 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₂ H ₂₂ O ₂
C	83·04	83·02
H	7·00	6·92

5-Methyl-2-oxy-1-diphenylmethanolbenzol.



Auf dieselbe Weise wie bei dem isomeren Ester wurde dieser Körper aus 1 Mol Ester und 3 Molen C₆H₅MgBr bereitet, durch Wasserdampfdestillation gereinigt und aus verdünntem Alkohol, Aceton + Wasser oder Chloroform + + Benzin (Siedepunkt 80 bis 90°) umkrystallisiert. Die schönen, farblosen Krystalle von nachstehender Gestalt



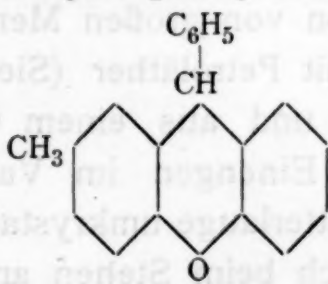
besitzen den Schmelzpunkt 166 bis 167° und geben mit konzentrierter Schwefelsäure eine Orangefärbung. Die Ausbeute an Rohprodukt betrug 70%.

0·1048 g Substanz gaben 0·3171 g CO₂ und 0·0587 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₀ H ₁₈ O ₂
C	82·52	82·76
H	6·27	6·21

7-Methyl-9-phenylxanthen.



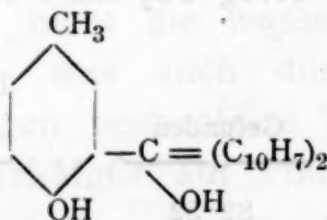
Erhitzt man die Substanz auf die Schmelztemperatur, so zersetzt sie sich unter Blasenwerfen und Braunfärbung. Die wieder erstarrte Schmelze wurde in Chloroform gelöst, filtriert und nach Zusatz von wenig Benzin (Siedepunkt 80 bis 90°) im Vakuum in der Kälte eingengt, da der Körper beim Erwärmen sich leicht braun färbt, hierauf die Mutterlauge abfiltriert. Nach mehrmaliger Wiederholung dieses Vorganges wurde die Verbindung in weißen mikroskopischen Nadeln erhalten, die den Schmelzpunkt 145° besitzen. Da die Verbindung aus der vorigen nach der Analyse durch Wasserabspaltung entstanden ist und wegen ihrer Farblosigkeit eine chinoide Struktur ausgeschlossen erscheint, ist sie als Xanthenderivat anzusehen.

0.1081 g Substanz gaben 0.3486 g CO₂ und 0.0567 g H₂O.

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für C ₂₀ H ₁₆ O
C	87.95	88.23
H	5.87	5.88

5-Methyl-2-oxy-1-di- α -naphtylmethanolbenzol.



Die Einwirkung von α -Naphtylmagnesiumbromid auf den Ester geschah in der früher beschriebenen Weise. Der durch Wasserdampfdestillation von großen Mengen Naphtalin gereinigte Körper wurde mit Petroläther (Siedepunkt 80 bis 90°) mehrmals ausgekocht und aus einem Gemisch von CHCl₃ und Petroläther durch Einengen im Vakuum in der Kälte und Abfiltrieren der Mutterlauge umkrystallisiert. Die Lösungen des Körpers färben sich beim Stehen an der Luft, besonders

rasch in der Wärme, rotbraun. Bei 184° schmilzt die Verbindung unter Zersetzung. Sie bildet mikroskopische Krystalle und ist in den gewöhnlichen organischen Lösungsmitteln ziemlich schwer löslich, verhältnismäßig am besten in CS_2 , CHCl_3 , Äther, Alkohol, Aceton, in Eisessig unter Rotfärbung.

0.1017 g Substanz gaben 0.3212 g CO_2 und 0.0526 g H_2O .

In 100 Teilen:

	Gefunden	Berechnet für $\text{C}_{28}\text{H}_{22}\text{O}_2$
C	86.22	86.15
H	5.79	5.64

Endlich bleibt mir noch die angenehme Aufgabe, auch an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Prof. Dr. G. Goldschmiedt, für das Interesse und die tatkräftige Unterstützung, die er meiner Arbeit angedeihen ließ, meinen herzlichsten Dank auszudrücken.

Geschichtliches

Vorliegende Untersuchung ist die Fortsetzung der Arbeiten der Reaktion $\text{Brom} \rightarrow \text{Bromid}$ anzuführen. Nachdem sich nämlich ergeben hat, daß zwischen der Stärke der Jod-Jod-gleichgewichte und der Stärke der entsprechenden Reaktionen derselben formelmäßige Beziehungen bestehen, war ein solcher Zusammenhang bei dem analogen Brom-Bromidgleichgewicht

1891 Die Abweichungen sind zu betrachten. Die Untersuchungen von Kohnen über die Gleichgewichte von Brom und Bromid (vgl. A. Skrabal und Siegfried H. Weber, Monatshefte für Chemie, 25 (1902), 229, 23 (1903), 512, 25 (1904), 229, 230 und 231, 25 (1905), 20, 21 (1906), 307 und 1137), nachdem sich in Folge der Untersuchungen von Kohnen (vgl. Harnisch, die anorg. chemische Technologie, 1907, 1908)

Zur Kenntnis der Halogensauerstoffverbindungen.¹

IX.

Die Kinetik der Bromat-Bromidreaktion

von

Anton Skrabal und Siegfried R. Weberitsch.

Aus dem chemischen Institut der k. k. Karl-Franzens-Universität zu Graz.

*Ausgeführt mit Hilfe einer Subvention aus dem Legate Czermak
der Kaiserl. Akademie der Wissenschaften in Wien.*

(Vorgelegt in der Sitzung am 12. November 1914.)

Inhalt: Geschichtliches. Methode von Harcourt und Esson. Methode mit mehreren variablen Konzentrationen. Methode der konstanten Geschwindigkeit. Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten. Einfluß der Temperatur. Zusammenfassung.

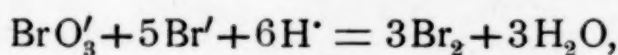
Geschichtliches.

Vorliegende Untersuchung ist als Vorarbeit zur Kinetik der Reaktion $\text{Brom} \rightarrow \text{Bromat}$ aufzufassen. Nachdem sich nämlich ergeben hat, daß zwischen der Statik des Jod-Jodatgleichgewichtes und der Kinetik der reziproken Reaktionen desselben formelmäßige Beziehungen bestehen, war ein solcher Zusammenhang bei dem analogen Brom-Bromatgleichgewicht

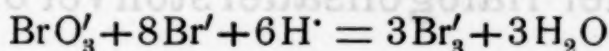
¹ Die Abhandlungsreihe erscheint als Fortsetzung der Untersuchungen »Zur Kenntnis der unterhalogenigen Säuren und Hypohalogenite« [vgl. A. Skrabal und Mitarbeiter, Monatshefte für Chemie, 28 (1907), 319; 30 (1909), 51; 32 (1911), 167, 185 und 815; 33 (1912), 99; 35 (1914), 697 und 1157], nachdem sich im Gange der Untersuchungen der zuerst gewählte Haupttitel als zu eng umschrieben herausgestellt hat.

von vornherein nicht ausgeschlossen und eine genauere Untersuchung der Reaktion Bromat \rightarrow Brom erschien wünschenswert.

Die zu untersuchende, nach der Gleichung



beziehungsweise



verlaufende Reaktion wurde zuerst von W. Judson und J. Wallace Walker¹ mit Erfolg gemessen. Das von den beiden Forschern aufgedeckte Zeitgesetz hat die Form

$$\frac{-d[\text{BrO}_3']}{d\vartheta} = k[\text{BrO}_3'][\text{Br}'][\text{H}']^2$$

und entspricht somit einer Reaktion vierter Ordnung. In geschichtlicher Hinsicht ist der Umstand bemerkenswert, daß diese Reaktion das erste Beispiel eines quadrimolekularen Vorganges war.

Von dem Zeitgesetz der analogen Jodsäure-Jodidreaktion² ist obiges Zeitgesetz durch den Potenzexponenten der Halogenidkonzentration unterschieden, indem das Jodion bei der Jodsäure-Jodidreaktion nach einer höheren als der ersten Potenz an der Zeitgleichung teilnimmt.

Schon im Hinblick hierauf erschien eine Kontrolle der vor verhältnismäßig langer Zeit vorgenommenen Messungen angezeigt. Hinzu kommt noch, daß das von Judson und Walker gewählte Meßverfahren sowohl in bezug auf die Analysenmethode als auch in bezug auf die benützte kinetische Methode ungenau und wenig verläßlich ist und daß zwecks Messung dieser Reaktion nach dem heutigen Stande der Wissenschaft ein anderer Weg einzuschlagen wäre.

Nach den neueren, von W. Lash Miller und seiner Schule geschaffenen und geübten kinetischen Methoden wurde

¹ Journ. Chem. Soc. Trans., 73 (1898), 410. Vgl. hierzu auch J. M. Bell, Journ. of phys. Chem., 7 (1903), 61.

² Siehe S. Dushman, Journ. of phys. Chem., 8 (1904), 453.

zwar unsere Reaktion erst vor einiger Zeit von R. H. Clark¹ gemessen. Seine zu anderen Zwecken angestellten Untersuchungen kommen einer Überprüfung des Ergebnisses von Judson und Walker jedoch nur insofern gleich, als aus ihnen die zweite Potenz der Wasserstoffionkonzentration mit Sicherheit hervorgeht.

Wenn wir noch bemerken, daß der Temperaturkoeffizient der Reaktion unbekannt ist und daß noch andere, später zu erwähnende Umstände aufklärungsbedürftig sind, so erschien uns eine neuerliche Untersuchung der Reaktion nicht überflüssig zu sein.

Methode von Harcourt und Esson.

Als variable Konzentration wurde die des Bromats gewählt, während die Konzentrationen von Bromion und Wasserstoffion annähernd konstant gehalten wurden.

Unter diesen Bedingungen läßt sich der Reaktionsfortschritt entweder an der Abnahme des Bromats oder an der Zunahme des Broms messen. Im Hinblick auf die bei einigermaßen erheblichen Konzentrationen des letzteren, besonders bei höheren Temperaturen und geringen Bromidkonzentrationen, bedeutenden Dampftensionen und die damit zusammenhängende Bromverflüchtigung wurde der Messung des Bromats der Vorzug gegeben. Sie erfolgte nach derselben Methode, wie die Bestimmung von Jodat neben Jod in Mitteilung V: Eine Probe des Reaktionsgemisches wurde mit Wasserstoffsuperoxyd und Alkalilauge versetzt, wobei das Brom unter Zwischenbildung von Hypobromit durch das Hydroperoxyd zu Bromid reduziert wird, das überschüssige H_2O_2 wurde dann durch andauerndes Kochen vollkommen zerstört und in der verbleibenden Lösung das Bromat durch Zugabe von Jodkalium und Säure und Titration des ausgeschiedenen Jods mit Thiosulfat bestimmt. Dieses Fixier- und Analysenverfahren wurde wie in Mitteilung V auf seine Grundlagen und Voraussetzungen geprüft.

¹ Journ. of physical. Chem., 10 (1906), 679; vgl. auch 11 (1907), 353.

Die Jodometrie der Bromsäure erfolgte genau nach den Vorschriften von F. A. Gooch und J. C. Blake.¹ Während der zur Vollendung der Reaktion $\text{HBrO}_3 + \text{HJ} \rightarrow \text{J}_2$ notwendigen Zeit (30 Minuten) findet auch der Luftsauerstoff Gelegenheit, auf Jodion jodausscheidend zu wirken. Der dadurch bedingte Fehler ist zu vernachlässigen, wenn die Bromatmenge sehr groß ist (gemessen mit 0·1n. Thiosulfat). Er ist aber zu beachten, wenn die Bromatkonzentration gering ist (gemessen mit 0·01n. Thiosulfat). In letzterem Falle betrug der Fehler nach ad hoc angestellten Versuchen oft bis zu 1 cm^3 . Er wurde jeweilig in einer Blindprobe bestimmt und bei der Anführung der Messungsergebnisse berücksichtigt.

Die Zusammensetzung des Reaktionsgemisches ist wieder in Grammformelgewichten pro Liter angegeben. Die Temperatur dieser und der weiteren Versuche ist $t = 25\cdot3$. Die Einheit der laufenden Konzentration c ist 1 cm^3 0·01n. Thiosulfat pro 100 cm^3 Reaktionsgemisch. Zeiteinheit ist die Minute. Ferner bedeutet k_1 die Konstante erster Ordnung:

$$k_1 = \frac{1}{\vartheta_2 - \vartheta_1} \ln \frac{c_1}{c_2}$$

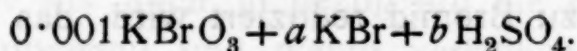
oder

$$k'_1 = \frac{1}{\vartheta_2 - \vartheta_1} \log \frac{c_1}{c_2} = 0\cdot4343 k_1$$

und k_n die Konstante n ter Ordnung:

$$k_n = \frac{1}{(n-1)(\vartheta_2 - \vartheta_1)} \left\{ \frac{1}{c_2^{n-1}} - \frac{1}{c_1^{n-1}} \right\}.$$

Versuchsreihe



1. Versuch.

$$a = 0\cdot1, \quad b = 0\cdot1$$

ϑ	c	$10^2 k'_1$
0	47·14	—
3	16·31	15·3

¹ Zeitschr. anorgan. Chem., 33 (1903), 96.

2. Versuch.

$$a = 0.1, \quad b = 0.05$$

ϑ	c	$10^2 k'_1$
0	56.26	—
4	40.42	3.58
12	20.65	3.64
27	6.17	3.50

3. Versuch.

$$a = 0.2, \quad b = 0.05$$

ϑ	c	$10^2 k'_1$
0	51.29	—
2	37.01	7.09
6	19.14	7.16
16	3.91	6.90

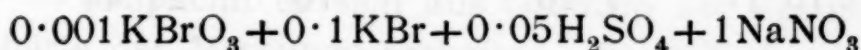
Schreibt man das Zeitgesetz unserer Reaktion in der Form:

$$\frac{-d[\text{BrO}_3']}{d\vartheta} = k[\text{BrO}_3']^x [\text{Br}']^y [\text{H}']^z,$$

so besagt die Konstanz von k'_1 bei den Versuchen 2 und 3, daß $x = 1$. Die Gegenüberstellung der Koeffizienten dieser Versuche ergibt $y = 1$ und die der Versuche 1 und 2 $z = 2$. Unsere Versuchsreihe ist also eine vollkommene Bestätigung der Messungsergebnisse von W. Judson und J. W. Walker.

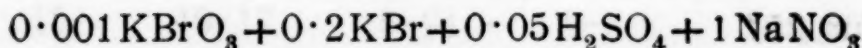
Über die Beeinflussung der Reaktionsgeschwindigkeit durch Neutralsalze liegen noch keine Messungen vor. Die beiden folgenden Versuche gelten der Ausfüllung dieser Lücke.

4. Versuch.



ϑ	c	$10^2 k'_1$
0	54.16	—
3	41.60	3.82
9	25.60	3.51
24	7.58	3.52

5. Versuch.

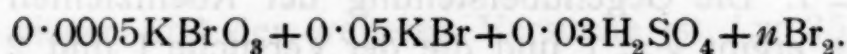


ϑ	c	$10^2 k'_1$
—	52.17	—
2	36.63	7.67
6	18.86	7.21
15	4.97	6.44

Ein Vergleich der Konstanten mit den der korrespondierenden Versuche 2 und 3 läßt erkennen, daß die Geschwindigkeit durch einen Elektrolytzusatz nicht oder nur unwesentlich verändert wird.

Im Hinblick auf die bei den Reaktionen vom allgemeinen Typus $XO'_3 + Y' + H \cdot$ — mit X und Y sind zwei Halogene bezeichnet — gemachten Erfahrungen¹ erschien es auch notwendig, den Einfluß von Brom, das als Reaktionsprodukt auftritt, zu untersuchen. Die Zusammensetzung der Reaktionsgemische ist bei den beiden folgenden Versuchen die gleiche, nur wurde in dem einen Falle Wasser, in dem anderen Bromwasser als Lösungsmittel verwendet.

Versuchsreihe



6. Versuch.

$$n = 0$$

θ	c	$10^3 k_1$
0	34.14	—
10	28.75	7.46
30	19.66	8.25
70	10.17	7.16

7. Versuch.

$$n = 0.042$$

θ	c	$10^3 k_1$	θ	c	$10^3 k_1$
0	34.14	—	0	42.55	—
10	28.75	7.46	10	38.55	4.28
30	19.66	8.25	30	31.65	4.28
70	10.17	7.16	70	21.44	4.23

Zur Bestimmung von n wurde eine Probe der Lösung des Versuches 7 mit $NaHCO_3$ und KJ versetzt und das ausgeschiedene, dem Brom äquivalente Jod mit Thiosulfat gemessen.

Ein Vergleich der Koeffizienten läßt erkennen, daß Brom verzögert. Eine Verzögerung war aber auf Grund des bekannten Tribromiongleichgewichtes vorauszusehen. Letzteres lautet für 25°

$$\frac{[Br_2][Br']}{[Br'_3]} = 0.06$$

¹ Vgl. S. Dushman, l. c.; R. H. Clark, l. c.; W. C. Bray, Journ. of phys. Chem., 7 (1903), 92; J. Mac Crae, Journ. Chem. Soc. Proc., 19 (1903), 225; J. Sand, Zeitschr. physik. Chem., 50 (1905), 465.

oder in leichtverständlicher, einfacherer Schreibweise

$$bi = 0.06t.$$

Im Falle des Versuches 7 gelten ferner noch die Beziehungen

$$t+i = 0.05,$$

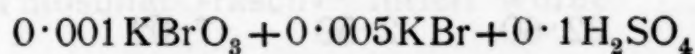
$$t+b = 0.042,$$

aus welchen Gleichungen sich die Bromionkonzentration berechnet zu $i = 0.0347$. Durch den Bromzusatz muß also die Geschwindigkeit im Verhältnis $0.05 : 0.0347$ abnehmen. Da der Grad der experimentell beobachteten Verzögerung ungefähr der gleiche ist, darf geschlossen werden, daß die reaktionshemmende Wirkung des Broms auf Wegführung von Bromion zufolge Bildung von Tribromion zurückzuführen ist.

Methode mit mehreren variablen Konzentrationen.

Nachdem wir uns von der Richtigkeit der Judson-Walker'schen Zeitgleichung im vorhergehenden überzeugt haben, soll letztere noch nach anderen Verfahren geprüft werden. Im Falle der Anwendung von mehr als einer variablen Konzentration — »Method of Guess and Try« nach W. Lash Miller¹ — empfiehlt es sich aus Gründen der Verlässlichkeit und Schärfe der Messungsergebnisse, die mit der Zeit veränderlichen Stoffe in äquivalenten Mengen zur Einwirkung zu bringen.

8. Versuch.

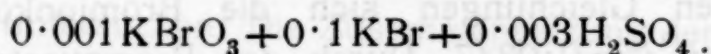


θ	c	$10^3 k_1'$	$10^4 k_2$	$10^5 k_3$
0	60.30	—	—	—
15	49.17	5.91	2.50	0.49
45	35.21	4.84	2.69	0.64
105	23.22	3.01	2.44	0.87
305	11.42	1.54	2.23	1.45
505	7.58	0.89	2.22	2.44

¹ Transactions of the Roy. Soc. of Canada, 1909.

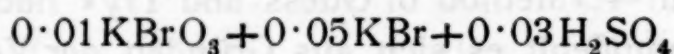
Bromat und Bromid sind in äquivalenten, mit der Zeit veränderlichen Mengen zugegen, während die Konzentration der Säure praktisch konstant ist. Die Koeffizienten der ersten Ordnung zeigen ein starkes Gefälle, die der dritten einen deutlichen Anstieg, während die der zweiten genügend konstant sind. Es ist daher $x+y=2$.

9. Versuch.



ϑ	c	$10^6 k_2$	$10^7 k_3$	$10^8 k_4$
0	62.03	—	—	—
500	50.16	7.64	1.38	0.25
1500	39.89	5.13	1.16	0.26
2980	32.01	4.17	1.17	0.33
5880	24.65	3.21	1.15	0.42

Bromat und Säure sind in äquivalenten veränderlichen Konzentrationen zugegen. Die Bromidkonzentration ist so gut wie konstant. Die Werte von k_2 fallen stark, die von k_4 steigen merklich, während die Konstanz von k_3 eine gute ist. Es ist daher $x+z=3$.

10. Versuch.¹

ϑ	c	$10^6 k_3$	$10^8 k_4$	$10^9 k_5$
0	56.34	—	—	—
15	47.18	4.48	8.74	1.71
45	39.50	3.19	7.45	1.74
105	32.60	2.50	7.02	1.97
165	29.10	1.92	6.75	2.03
315	24.68	1.57	5.87	2.21

Alle drei Stoffe nehmen in äquivalenten Mengen an der Reaktion teil. Die Koeffizienten k_3 und k_4 fallen, die k_5 -Werte steigen an. Die Ordnung der Reaktion liegt also zwischen 4 und 5. Es ist jedoch zu berücksichtigen, daß die im vorher-

¹ Bei diesem Versuch ist die laufende Konzentration in Kubikzentimetern 0.1 n. Thiosulfat pro 100 cm^3 Reaktionsgemisch angegeben.

gehenden Abschnitt aufgezeigte Verzögerung der Reaktion durch das Reaktionsprodukt Brom bei diesem Versuche zufolge des hohen Anfangswertes von $[\text{BrO}_3']$ sich ganz besonders bemerkbar machen muß. Zur Zeit des halben Reaktionsablaufes z. B. sinkt die Bromionkonzentration nicht auf 0.025, sondern — wie sich wieder aus dem Tribromiongleichgewicht berechnen läßt — auf 0.021 und im gleichen Maße müssen auch die k_4 -Koeffizienten fallen. Bei den zehnmal kleineren Anfangswerten von $[\text{BrO}_3']$ der übrigen Versuche kommt der hemmende Einfluß des im Laufe des Reaktionsfortschrittes sich bildenden Broms natürlich viel weniger zur Geltung, obgleich er auch dort sich bemerkbar macht. In Erwägung dieses Umstandes kann man die Konstanz des Koeffizienten k_4 des Versuches 10 gelten lassen und erhält aus diesem Versuche $x+y+z=4$.

Das Ergebnis der Versuche dieses Abschnittes ist das Gleichungssystem mit drei Unbekannten

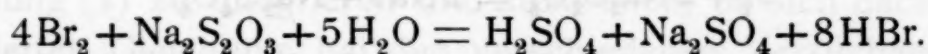
$$x+y=2,$$

$$x+z=3,$$

$$x+y+z=4,$$

woraus sich letztere in Übereinstimmung mit dem bisherigen Resultat berechnen.

Dem Versuchsplane nach entsprechen die Versuche 8 und 10 ungefähr den Versuchen von Judson und Walker. Die Analyse des Reaktionsgemisches wurde von letzteren Forschern jedoch derart vorgenommen, daß das ausgeschiedene Brom mit Thiosulfat »rasch«¹ titriert wurde:



Um sich von dem primitiven Charakter dieses Verfahrens eine richtige Vorstellung zu machen, muß man sich noch das rasche Tempo einzelner der gemessenen Reaktionen, welches die Vornahme von Analysen in Abständen von einer Minute

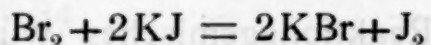
¹ Nach der heutigen Praxis würde man vor jeder Messung die Reaktion durch starke Verdünnung oder durch Basifizierung des Reaktionsgemisches zum Stillstand bringen.

erforderlich machte, vergegenwärtigen. Daß die beiden Forscher dessenungeachtet geeignete Resultate erhielten, gibt Zeugnis von ihrem experimentellen Geschick.

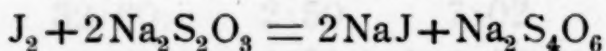
Methode der konstanten Geschwindigkeit.

In Ausübung dieses Verfahrens, das die verlässlichsten Resultate zeitigt, haben wir uns im wesentlichen an den Versuchsplan von R. H. Clark¹ gehalten. Die Versuchsbedingungen wurden, dem Prinzip der Methode entsprechend, derart gewählt, daß die Menge des Reaktionsproduktes Brom gegenüber den Mengen der Ausgangsstoffe, also auch des Bromats, immer sehr klein blieb, so daß die Konzentrationen der Säure, des Bromids und des Bromats praktisch als konstant gelten konnten. Dann war es aber auch im Interesse der Genauigkeit erforderlich, den Reaktionsfortschritt an der Zunahme des Broms zu messen. Zur Reduzierung des durch Bromverdampfung bedingten Fehlers wurde — neben einer anderen noch zu erwähnenden Vorsichtsmaßregel — die Bromidkonzentration sehr groß gewählt und die Reaktion nur zu ihrem Beginn, wo die Menge des Reaktionsproduktes noch gering war, messend verfolgt.

Die Analyse erfolgte derart, daß durch Zugabe basifizierender Stoffe die Reaktion zum Stillstand gebracht, das gebildete Brom mit Jodkalium zum Umsatz



und das ausgeschiedene Jod mit Thiosulfat



gemessen wurde. Als basifizierender Stoff diente eine Lösung von $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, welche ihrer Menge nach derart bemessen wurde, daß durch sie die Azidität des Reaktionsgemisches auf $[\text{H}'] = 10^{-7}$ herabgedrückt werden mußte.

Zwecks genauer Zeitmessung bedienten wir uns der elektrischen Weckuhr von Richard Loebe,² welche auf

¹ L. c.

² Metallurgie, 7 (1910), 5, und Chem. Zeitung, 38 (1914), 529.

Minutensignale eingestellt war und vor Eintritt einer vollen Minute ein Achtungssignal abgab.

Das Reaktionsgemisch, von welchem 1 l hergestellt wurde, wurde zum Glockenschlag zusammengegossen. Die einzelnen Proben wurden dem Gemisch mit Hilfe einer rasch fließenden Pipette entnommen und die Ausflußöffnung derselben beim Achtungssignal in die Fixierlösung ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{KJ}$) getaucht. Im Augenblick des Minutensignals wurde die Pipette gelüftet und ihr Inhalt unterhalb des Niveaus der Fixierlösung in letztere einfließen gelassen.

Wird die Anfangskonzentration des Bromats mit a , die des Bromids mit b und die des Wasserstoffs mit c bezeichnet, und ist x der Umsatz zur Zeit ϑ , so lautet unsere Geschwindigkeitsgleichung

$$\frac{dx}{d\vartheta} = k(a-x)(b-x)(c-x)^2. \quad (1)$$

Für den Fall, daß a , b und c sehr groß gegenüber x sind, so daß letzteres gegenüber den ersteren Größen vernachlässigt werden kann, ergibt sich die konstante Geschwindigkeit nach

$$R = \frac{x}{\vartheta} = kabc^2. \quad (2)$$

Letztere Bedingung ist aber bei unseren Versuchen nur in erster Annäherung erfüllt. Um auch für diesen Fall ein genaues Maß der Geschwindigkeit zu erhalten, kann man mehrere Wege gehen. Am naheliegendsten wäre es, die Gleichung (1) zu integrieren und zuzusehen, ob sich nach der integrierten Gleichung bei den verschiedenen Versuchen mit wechselnden Werten von a , b und c das nämliche k berechnet. Die integrierte Gleichung lautet, wenn der Koeffizient n ter Ordnung der variablen Konzentration v mit $k_{n(v)}$ bezeichnet wird:

$$k = Ak_{1(a-x)} + Bk_{1(b-x)} + C_1k_{1(c-x)} + Ck_{2(c-x)},$$

wobei

$$A = \frac{1}{(b-a)(c-a)^2},$$

$$\begin{aligned}
 B &= \frac{1}{(a-b)(c-b)^2}, \\
 C_1 &= \frac{2c-a-b}{(a-c)^2(b-c)^2}, \\
 C &= \frac{1}{(a-c)(b-c)}. \quad (3)
 \end{aligned}$$

Ein anderer, etwas einfacherer Weg,¹ der von R. H. Clark schon betreten wurde und den auch wir im folgenden einschlagen wollen, besteht darin, daß man in Gleichung (2) an Stelle von x einen entsprechend korrigierten Wert x_0 einführt und das x_0 nach einer konvergenten Reihe entwickelt. Es ist dann

$$R_0 = \frac{x_0}{\vartheta} = \lim_{x=0} R = \lim_{x=0} k(a-x)(b-x)(c-x)^2 \quad (4)$$

die »konstante Geschwindigkeit«, mit welcher die Reaktion verlaufen würde, falls die Konzentrationen von Bromat, Bromid und Säure ihren Anfangswert beibehalten würden.

Zu diesem Zweck entwickeln wir die rechte Seite unserer Geschwindigkeitsgleichung

$$k\vartheta = \int \frac{dx}{(a-x)(b-x)(c-x)^2}$$

nach der bekannten Formel für das bestimmte Integral

$$\begin{aligned}
 \int_u^x f(x) dx &= (x-u)f(u) + \frac{1}{2!}(x-u)^2 f'(u) + \frac{1}{3!}(x-u)^3 f''(u) + \\
 &\quad + \dots + \frac{1}{n!}(x-u)^n f^{n-1}(u) + \dots
 \end{aligned}$$

und erhalten nach Einsetzung von 0 als untere Grenze, wodurch sich der Ausdruck ganz wesentlich vereinfacht:

$$\begin{aligned}
 k\vartheta &= \frac{x}{abc^2} + \frac{x^2}{2abc^2} \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} + \frac{2}{c} \right) + \\
 &\quad + \frac{x^3}{3abc^2} \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{ab} + \frac{3}{c^2} + \frac{2}{ac} + \frac{2}{bc} \right) + \dots
 \end{aligned}$$

¹ Siehe R. E. De Lury, Journ. of phys. chem. 7 (1903), 239 und 10 (1906), 423.

Multiplizieren wir diese Gleichung mit abc^2 , so wird die linke Seite derselben $k\vartheta abc^2$. Das ist aber nichts anderes als x_0 , denn nach Gleichung (4) ist

$$x_0 = \vartheta \lim_{x=0} k(a-x)(b-x)(c-x)^2 = abc^2 k\vartheta.$$

Es ergibt sich also für x_0 die Reihe:¹

$$x_0 = x + \frac{1}{2} \left(\frac{1}{a} + \frac{1}{b} + \frac{2}{c} \right) x^2 + \\ + \frac{1}{3} \left(\frac{1}{a^2} + \frac{1}{b^2} + \frac{1}{ab} + \frac{3}{c^2} + \frac{2}{ac} + \frac{2}{bc} \right) x^3 + \dots \quad (5)$$

Wie sich die weiteren Glieder der Reihe gestalten, das ergibt sich in sehr durchsichtiger Weise, wenn man die Reihenbildung an der in Partialbrüche zerlegten Funktion

$$k\vartheta = \int \left(\frac{A}{a-x} + \frac{B}{b-x} + \frac{C_1}{c-x} + \frac{C}{(c-x)^2} \right) dx$$

vornimmt. Es ist dann

$$x_0 = x + \frac{x^2}{2} \left(\frac{Abc^2}{a} + \frac{Bac^2}{b} + \frac{C_1ab}{1} + \frac{2Cab}{c} \right) + \\ + \frac{x^3}{3} \left(\frac{Abc^2}{a^2} + \frac{Bac^2}{b^2} + \frac{C_1ab}{c} + \frac{3Cab}{c^2} \right) + \\ + \dots + \\ + \frac{x^n}{n} \left(\frac{Abc^2}{a^{n-1}} + \frac{Bac^2}{b^{n-1}} + \frac{C_1ab}{c^{n-2}} + \frac{nCab}{c^{n-1}} \right) + \\ + \dots \quad (5^x)$$

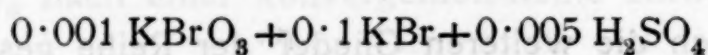
Bei den folgenden Messungen wurde die Reaktion nur soweit verfolgt, daß die Reihe mit dem dritten Gliede abgebrochen werden konnte. Je größer das x wird, um so mehr Glieder der Reihe müssen herangezogen werden. Dann hat aber auch bereits der Vorgang seinen Charakter als »Reaktion konstanter Geschwindigkeit« eingebüßt und es ist vorteil-

¹ In der Wiedergabe derselben bei Clark finden sich einige Druckfehler.

hafter, die Berechnung der Messungen nach Formel (3) vorzunehmen.

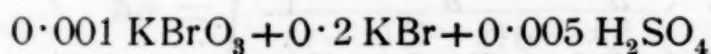
Um zu zeigen, daß das nach (4) und (5) berechnete R_0 bessere Übereinstimmung zeigt als das nach (2) berechnete R , wurde bei folgenden Versuchen R und R_0 angeführt. Die Temperatur dieser Versuche ist 26.0° . Die laufende Bromkonzentration x ist in Kubikzentimetern 0.01 n . Thiosulfat pro 200 cm^3 Reaktionsgemisch angegeben. Zeiteinheit ist wieder die Minute.

11. Versuch.



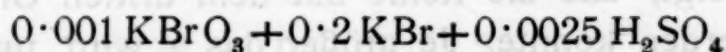
ϑ	x	x_0	R	R_0
10	1.85	1.88	0.185	0.188
20	3.78	3.91	0.189	0.195
30	5.61	5.92	0.187	0.197
50	9.05	9.88	0.181	0.197

12. Versuch.



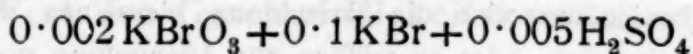
ϑ	x	x_0	R	R_0
10	3.41	3.52	0.341	0.352
17	5.64	5.95	0.332	0.350
25	8.22	8.89	0.329	0.355
36	11.39	12.71	0.317	0.353

13. Versuch.



ϑ	x	x_0	R	R_0
20	1.75	1.80	0.0875	0.0900
45	3.93	4.16	0.0873	0.0924
70	6.00	6.56	0.0857	0.0937
110	8.60	9.78	0.0782	0.0889

14. Versuch.



θ	x	x_0	R	R_0
7	3.03	3.10	0.433	0.443
15	5.88	6.14	0.392	0.410
25	9.48	10.18	0.379	0.407
33	12.15	13.32	0.368	0.404

Als Beispiel sei die Berechnung des Versuches 12 durchgeführt. Die Konzentrationen a , b und c müssen in Äquivalenten angegeben werden. Das Äquivalent von Bromat sei 1 Mol und die Anfangskonzentration desselben im Hinblick auf die gewählte Einheit von x ist

$$a = 120.$$

Das Äquivalent von Bromid ist dann 5 Mole, wenn Br_2 als Reaktionsprodukt entsteht, und 8 Mole, wenn Br'_3 gebildet wird (vgl. die beiden Reaktionsgleichungen auf p. 212). Im gegebenen Falle wird sowohl Br_2 als auch Br'_3 gebildet, und zwar ist das Verhältnis beider konstant, weil $[\text{Br}']$ zufolge seiner Menge gegenüber dem gebildeten Brom praktisch konstant ist. Nach dem Tribromiongleichgewicht muß alsdann gelten:

$$\frac{[\text{Br}_2]}{[\text{Br}'_3]} = \frac{0.06}{[\text{Br}']} = \frac{0.06}{0.2} = 0.3 = \frac{0.23}{0.77} = \text{konstant},$$

wobei $0.23 + 0.77 = 1$. Das Bromidäquivalent ist alsdann

$$0.23 \times 5 + 0.77 \times 8 = 7.3$$

und die Anfangskonzentration von Bromid

$$b = \frac{0.2}{0.0073} \cdot 120 = 3290.$$

Das Äquivalent der Schwefelsäure ist 6 H^+ , beziehungsweise 3 Mole, und daher wird

$$c = \frac{0.005}{0.003} \cdot 120 = 200.$$

Gleichung (5) lautet also:

$$x_0 = x + 0.00932 x^2 + 0.0000778 x^3$$

und für die beobachteten x -Werte berechnen sich folgende Glieder dieser Gleichung:

x -Glieder.....	3.41	5.64	8.22	11.39
x^2 - >	0.108	0.296	0.630	1.21
x^3 - >	0.003	0.014	0.043	0.11
x_0	3.52	5.95	8.89	12.71

Bei dem letzten x -Werte fällt das x^3 -Glieder bereits merklich ins Gewicht. Der Versuch, beziehungsweise die Berechnung desselben muß daher bei $x = 11.39$ abgebrochen oder es müßten zur Auswertung von x_0 noch das x^4 -Glieder, beziehungsweise auch Glieder höherer Ordnung herangezogen werden.

Aus den Mittelwerten von R_0 ergeben sich für die Potenzexponenten der am Zeitgesetz teilhabenden Stoffe folgende Beträge:

$$2^x = \frac{0.416}{0.1942} \quad x = 1.10,$$

$$2^y = \frac{0.3525}{0.1942} \quad y = 0.86,$$

$$2^z = \frac{0.3525}{0.09125} \quad z = 1.95.$$

Setzt man $z = 2$, so ergibt sich aus Versuch 11 und aus dem später folgenden Versuch 15:

$$20^y = \frac{0.1942 \times 4^2}{0.134} \quad y = 1.05.$$

Innerhalb der Versuchsfehler und Rechenfehler¹ gilt also abermals $x = 1$, $y = 1$ und $z = 2$.

¹ Zufolge Nichtberücksichtigung der Dissoziationsgrade. Berücksichtigen wir die Dissoziation bei Bromid und Schwefelsäure (vgl. die Tabelle auf p. 227), so erhalten wir:

$$\frac{0.3525}{0.1942} = \left(\frac{0.124}{0.073} \right)^y \quad y = 1.12,$$

$$\frac{0.3525}{0.09125} = \left(\frac{0.009}{0.005} \right)^z \quad z = 2.30,$$

$$\frac{0.027^2 \times 0.1942}{0.009^2 \times 0.134} = \left(\frac{0.073}{0.005} \right)^y \quad y = 0.96.$$

Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten.

In nachstehender Tabelle befinden sich die aus einzelnen Messungen der verschiedenen Autoren berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten k des Zeitgesetzes

$$\frac{-d[\text{BrO}_3']}{dt} = k[\text{BrO}_3'][\text{Br}'][\text{H}']^2$$

für Mole pro Liter als Konzentrationseinheit, die Minute als Zeiteinheit und für die Temperatur 25°. Da die einzelnen Versuche bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt wurden, mußte zur Reduktion auf 25° der im folgenden noch zu bestimmende Temperaturkoeffizient $\tau = 2.0$ benützt werden.

Autor	Versuch Nr.	n	(BrO ₃ ')	(Br')	(H')	(k)	[Br']	[H']	k
Judson u. Walker	14	4	0.01	0.05	0.06	290	0.044	0.050	474
Skrabal u. Web.	10	4	0.01	0.05	0.06	103	0.041	0.037	330
	9	3	0.001	0.1	0.006	120	0.073	0.006	164
Judson u. Walker	11	2	0.002	0.01	0.6	63	0.010	0.218	476
Skrabal u. Web.	8	2	0.001	0.005	0.2	72	0.005	0.098	300
	2	1	0.001	0.1	0.1	80	0.073	0.056	349
	6	1	0.0005	0.05	0.06	95	0.041	0.037	305
Clark	5	0	0.00082	0.08	0.0038	156	0.061	0.0038	205
Skrabal u. Web.	11	0	0.001	0.1	0.01	151	0.073	0.009	255
	12	0	0.001	0.2	0.01	137	0.124	0.009	273
	13	0	0.001	0.2	0.005	142	0.124	0.005	229
	14	0	0.002	0.1	0.01	162	0.073	0.009	274
	15	0	0.001	0.005	0.04	130	0.005	0.027	285

Es bedeuten n die »Ordnungszahl« der jeweilig gemessenen Reaktion, die in runden Klammern angeführten »analytischen Konzentrationen« die Anfangskonzentrationen und

(k) der aus letzteren berechnete Geschwindigkeitskoeffizient. Bezüglich der Art der Herstellung des Reaktionsgemisches ist zu bemerken, daß Judson und Walker bei Versuch 14 die freien Säuren HBr und HBrO_3 verwendet hatten. Alle anderen Versuche sind mit deren Kaliumsalzen und mit Schwefelsäure ausgeführt worden, nur Clark hat an Stelle der letzteren Salzsäure benutzt.

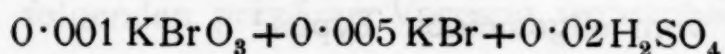
Die wenig gute Übereinstimmung von (k) ist offenbar auf die Nichtberücksichtigung der Dissoziationsgrade zurückzuführen. Dafür spricht namentlich der Umstand, daß sich das (k) im allgemeinen um so kleiner ergibt, je größer die Konzentration der Schwefelsäure ist. Zwecks Ermittlung der wirklichen Konzentrationen (in der Tabelle in eckigen Klammern) von Bromion und Wasserstoffion — das Bromat wurde entsprechend seiner kleinen Konzentration als vollständig dissoziiert angenommen — haben wir uns der von J. B. Goebel¹ aus Gefrierdaten berechneten Werte bedient. Die aus $[\text{Br}']$ und $[\text{H}']$ gewonnenen Koeffizienten befinden sich in der Tabelle unter k angeführt. Die Abweichungen von k liegen nach der entgegengesetzten Richtung wie die von (k). Die starke Abhängigkeit des berechneten Geschwindigkeitskoeffizienten von der Wahl von $[\text{H}']$ ist natürlich durch die zweite Potenz dieser Konzentration im Zeitgesetze bedingt und erschwert dessen genauere Ermittlung. Legt man dem Ergebnis der Methode der konstanten Geschwindigkeit das größte Gewicht bei, so wird man als wahrscheinlichsten Wert der Größenordnung nach setzen können:

$$k = 200.$$

Wir haben noch versucht, festzustellen, ob die Geschwindigkeit unserer Reaktion durch Chlorion beeinflusst wird. Zu diesem Zwecke wurden zwei Parallelversuche, der eine mit Schwefelsäure, der andere mit Salzsäure angestellt. Ist ein solcher Einfluß vorhanden, so muß er sich dann besonders geltend machen, wenn $[\text{Cl}']$ groß gegenüber $[\text{Br}']$ gewählt wird.

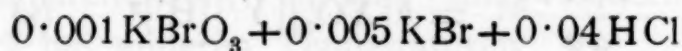
¹ Zeitschr. für physik. Chem., 71 (1906), 652.

15. Versuch.



ϑ	x	x_0	R	R_0
10	1.30	1.32	0.130	0.132
20	2.60	2.67	0.130	0.133
30	3.90	4.05	0.130	0.135
40	5.16	5.43	0.129	0.136

16. Versuch.



ϑ	x	x_0	R	R_0
10	5.05	5.31	0.505	0.531
20	9.98	11.04	0.499	0.552
30	14.35	16.62	0.478	0.554
40	18.04	21.74	0.451	0.544

Die Geschwindigkeiten beider Versuche sind zufolge der Verschiedenheit der Dissoziation von H_2SO_4 und HCl nicht direkt miteinander vergleichbar. Nimmt man $[\text{H}']$ in Versuch 15 zu 0.027 und in Versuch 16 zu 0.037 an, so würde sich aus Versuch 15 der Wert von R_0 für die Bedingungen des Versuches 16 zu 0.252 berechnen. Weil R_0 bei Versuch 16 merklich größer gefunden wurde, so dürfte Chlorion beschleunigen.¹

Dieser Sachverhalt würde an die von W. C. Bray² bei der Reaktion $\text{ClO}_3' + \text{J}' + \text{Cl}'$, für welche er das Zeitgesetz

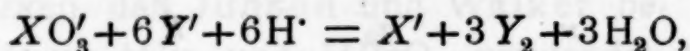
$$\frac{d[\text{J}_2]}{d\vartheta} = [\text{ClO}_3'] [\text{H}]^2 \{k_a [\text{J}'] + k_b [\text{Cl}']\}$$

aufgedeckt hat, gemachten Beobachtungen erinnern. Ob ein analoges Zeitgesetz auch für die Reaktion $\text{BrO}_3' + \text{Br}' + \text{Cl}'$ gilt, soll späteren Untersuchungen vorbehalten bleiben.

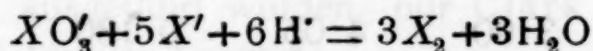
¹ Daß dessenungeachtet das aus den Clark'schen Messungen berechnete k nicht größer ausfällt als das aus den anderen Versuchen berechnete, ist durch die Kleinheit des Verhältnisses $[\text{Cl}'] : [\text{Br}']$ bei Clark genügend erklärt.

² Journ. of physical Chem., 7 (1903), 92.

Nach allen bisherigen Messungen gibt es also eine Anzahl Reaktionen vom allgemeinen Typus¹



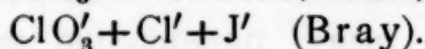
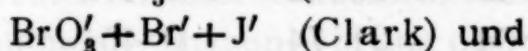
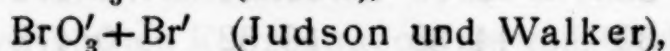
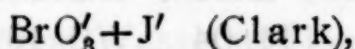
beziehungsweise



— wenn $Y = X$ — welche dem Zeitgesetz unterliegen:

$$\frac{-d[XO'_3]}{d\vartheta} = k[XO'_3][Y']^2[H']^2. \quad (\times)$$

Hierher gehören die Reaktionen



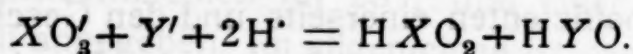
Eine Ausnahme bilden die Reaktionen $JO'_3 + J'$ (Dushman) und $ClO'_3 + Cl'$ (R. Luther und F. H. Mac Dougall).² Es scheint uns bemerkenswert, daß letztere Reaktionen einerseits dem raschesten, andererseits dem langsamsten Vorgange gleichkommen. Dies spricht dafür, daß die Kinetik der Reaktionen $XO'_3 + Y'$ unter das Reguliergesetz³ fällt, d. h. daß das Zeitgesetz dieser Vorgänge und damit auch ihr Reaktionsmechanismus oder — was dasselbe besagt — die Art und die Folge der Zwischenprodukte durch die Geschwindigkeit bestimmt wird. Alsdann ist anzunehmen, daß unter bestimmten Geschwindigkeitsverhältnissen, welche experimentell nicht unbedingt zugänglich zu sein brauchen, auch die Reaktionen $ClO'_3 + Cl'$ und $JO'_3 + J'$ dem Zeitgesetz (\times) unterliegen. Dafür scheint uns namentlich der Umstand, daß Dushman bei letzterer Reaktion für die Jodionkonzentration einen Exponenten gefunden hat, der merklich kleiner als zwei ist, einen Fingerzeig zu geben.

¹ Mit X und Y sollen zwei Halogene bezeichnet werden.

² Zeitschr. für physik. Chem., 62 (1908), 199.

³ Vgl. Mitteilung 5 dieser Abhandlungsfolge.

Das Zeitgesetz (x) macht — wie wiederholt geschlossen wurde¹ — folgenden primären Vorgang wahrscheinlich:



Fraglich ist es noch, ob dieser primäre Vorgang oder die letzterem folgende Reaktion geschwindigkeitsbestimmend ist. Aus mehrfachen Gründen neigen wir zur zweiten Annahme.

Einfluß der Temperatur.

Die nachstehenden Versuche sind Wiederholungen des Versuches 2 bei anderen Temperaturen.

17. Versuch.

$$t = 18.0$$

ϑ	c	$10^2 k'_1$
0	57.88	—
15	26.54	2.26
35	10.56	2.01

18. Versuch.

$$t = 32.6$$

ϑ	c	$10^2 k'_1$
0	56.68	—
2	43.58	5.70
5	29.08	5.85
10	15.15	5.66

Aus den Mittelwerten von k_1 der Versuche 2 (25.3°) und 17 (18.0°) ergibt sich $\tau = 2.0$; aus den Koeffizienten der Versuche 2 und 18 (32.6°) berechnet sich $\tau = 1.9$.

19. Versuch.

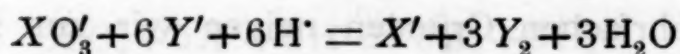
ϑ	x	x_0	R	R_0
10	2.68	2.75	0.268	0.275
20	5.46	5.77	0.273	0.288
30	7.54	8.13	0.251	0.271
40	9.28	10.19	0.232	0.255

Endlich ist Versuch 19 eine Wiederholung des Versuches 15 (26.0°) bei 36.2° . Die Mittelwerte von R_0 ergeben $\tau = 2.0$. Als Durchschnittswert aller drei Bestimmungen wollen wir für den Temperaturkoeffizienten für 10° annehmen den runden Wert:

$$\tau = 2.0.$$

¹ Siehe insbesondere W. C. Bray, Zeitschr. für anorgan. Chem., 48 (1906), 217.

Es bietet sich hier Gelegenheit, die von dem einen von uns in Mitteilung 8 dargelegten Beziehungen zwischen den Temperaturkoeffizienten einerseits und den Geschwindigkeiten und Wärmetönungen andererseits an der Hand der analogen Reaktionen vom allgemeinen Typus



zu prüfen.

Zu diesem Behufe seien die betreffenden Größen in einer Tabelle zusammengestellt.

	Reaktion	Q	k	τ	Autor
1	$JO'_3 + J' \rightarrow J_2$	683	10^{10}	1.25	Skrabal ¹
2	$BrO'_3 + J' \rightarrow J_2$	1254	10^4	1.9	Clark ²
3	$BrO'_3 + Br' \rightarrow Br_2$	537	10^2	2.0	Skrabal und Web.
4	$ClO'_3 + J' \rightarrow J_2$	1250	10^{-3}	2.6	Bray ³
5	$ClO'_3 + Br' \rightarrow Br_2$	533	—	—	—
6	$ClO'_3 + Cl' \rightarrow Cl_2$	56	—	—	—

Was die Reaktionswärmen Q anlangt, so wurde der erste Wert der Mitteilung 7 dieser Abhandlungsfolge entnommen, die übrigen wurden aus den thermochemischen Daten von Jul. Thomsen⁴ berechnet. Als Lösungswärme des Chlors wurde der nach A. A. Jakowkin⁵ wahrscheinlichste Wert $(Cl_2) = Cl_2 \text{ aq} + 71$ benutzt. Die Tönungen Q gelten für die Bildung von 3 Molen gelöstem Halogen. Würde man die einzelnen Q -Werte auf ungelöstes Halogen oder auf Trihalogenion beziehen, so würde dies an dem Charakter der Q -Reihe nichts ändern.

¹ Siehe Mitteilung 8.

² L. c. Der Wert von τ in unserer Tabelle ist ein abgerundeter.

³ Zeitschr. für physik. Chem., 54 (1906), 463.

⁴ Thermochem. Untersuchungen, Bd. II (Leipzig 1882), p. 8 ff.

⁵ Zeitschr. für physik. Chem., 29 (1899), 655.

Unter k finden sich die Werte der betreffenden Geschwindigkeitskoeffizienten für 25° , und zwar ihrer Größenordnung nach angegeben. Im allgemeinen ist der Geschwindigkeitskoeffizient analoger Reaktionen nur dann ein Maß der Geschwindigkeit, wenn auch die betreffenden Zeitgesetze gleich, beziehungsweise analog sind; nur in diesem Falle sind die Reaktionen in bezug auf Geschwindigkeit streng vergleichbar. Nun wurde wiederholt erwähnt, daß in den betreffenden Zeitgleichungen das $[Y']$ bei Reaktion (1) in der zweiten, bei den übrigen Reaktionen in der ersten Potenz auftritt. Daraus allein ergibt sich — ganz unabhängig von dem Wert des Koeffizienten — daß bei entsprechend großer Konzentration des Halogenanions die Reaktion (1) die raschere ist, während bei entsprechend kleinen Werten von $[Y']$ die übrigen Reaktionen rascher verlaufen. Vergleichen wir etwa Reaktion (1) mit Reaktion (2), so läßt sich aus den Zeitgesetzen mit Leichtigkeit der ausgezeichnete Wert $[Y'] = 10^4 : 10^{10} = 10^{-6}$ berechnen, welcher dadurch gekennzeichnet ist, daß oberhalb desselben die Reaktion (1), unterhalb desselben die Reaktion (2) als die raschere zu gelten hat.

Dieser Wert ist außerordentlich klein und er wird noch minimier, wenn die Reaktion (1) mit den anderen Reaktionen in eine Parallele gestellt wird. Wir müssen nun erwägen, daß jedes Gesetz, auch wenn es viel allgemeinerer Natur ist als die hier in Betracht kommenden Zeitgleichungen, einen begrenzten Gültigkeitsbereich besitzt. Speziell in unserem Falle sind die Werte von $[Y']$, für welche die Gültigkeit unserer Zeitgesetze erwiesen worden ist, sehr viel größer und wir können im vorhinein unmöglich behaupten, daß unsere Zeitgleichungen auch bei Konzentrationen $[Y'] \leq 10^{-6}$ gelten. Im Hinblick auf diesen begrenzten Gültigkeitsbereich unserer Zeitgleichungen können wir aber — unbeschadet der Verschiedenheit derselben — einen Vergleich anstellen und »innerhalb dieses Bereiches« in den k -Werten ein ungefähres Maß der Geschwindigkeiten erblicken. Bei den Reaktionen 2 bis 4 ist hingegen dieses Maß in Anbetracht der Gleichheit der Zeitgesetze ein streng gültiges.

Wie in Mitteilung 8 gezeigt wurde, ist der Temperaturkoeffizient einer Reaktion im allgemeinen um so größer, je geringer die Geschwindigkeit und je weniger exotherm die betreffende Reaktion ist.

In der Tat ergibt sich aus unserer Tabelle nicht nur eine deutliche Antibasie zwischen Geschwindigkeit einerseits und Temperaturkoeffizient andererseits, sondern es geht aus ihr auch hervor, daß große Sprünge in der Geschwindigkeit große Veränderungen des Temperaturkoeffizienten bedingen, während eine geringe Abnahme der Geschwindigkeit ebenfalls nur ein geringes Ansteigen des Koeffizienten mit sich führt.

Wenn auch die Beeinflussung des Koeffizienten durch die Wärmetönung diskutiert werden soll, so ist zu erwägen, daß sich letztere und die durch die Geschwindigkeit bedingte Beeinflussung übereinanderlagern, sich also entweder unterstützen oder mehr oder weniger kompensieren können.

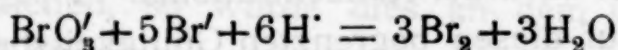
Die Temperaturkoeffizienten der Reaktionen (5) und (6) sind noch nicht gemessen. Aus dem Gange der Q -Werte und den mutmaßlichen Werten von k lassen sich jedoch bezüglich ihrer Größen Schlüsse ziehen. Weil $Q_4 > Q_5 > Q_6$ und weil ferner nach den belläufigen qualitativen Erfahrungen und aus Gründen der Stetigkeit die Relation $k_4 > k_5 > k_6$ zu erwarten ist,¹ läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit die Beziehung

$$\tau_4 < \tau_5 < \tau_6$$

voraussagen. Dieser Versuch einer Voraussage soll demnächst experimentell überprüft werden.

Zusammenfassung.

Es wurde die Kinetik der Reaktion

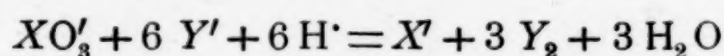


nach verschiedenen Methoden untersucht und zum Teil in Bestätigung, zum Teil in Ergänzung älterer Arbeiten gefunden:

¹ Aus dem Ergebnis der Messungen von Sand, Bray, Luther und Mac Dougall und dem mutmaßlichen Temperaturkoeffizienten $\tau_6 \approx 2.6$ berechnet sich in der Tat für k_6 der Größenordnung nach übereinstimmend $k_6 \approx 10^{-4}$.

1. daß die Geschwindigkeit den ersten Potenzen der Konzentrationen von Bromat und Bromid und der zweiten Potenz der Wasserstoffionkonzentration proportional ist;
2. daß der Wert des Geschwindigkeitskoeffizienten für 25° von der Größenordnung 200 ist;
3. daß der Temperaturkoeffizient 2·0 ist;
4. daß Chlorion beschleunigend wirkt.

Die in Mitteilung 8 aufgezeigten, die Temperaturkoeffizienten betreffenden Regeln wurden an der Hand der Halogenreaktionen vom allgemeinen Typus



geprüft.